JAN 7 1943

NEUE FOLGE · BAND 160 · HEFT 10—12 (SCHLUSS-HEFT)

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

Unter Berücksichtigung der makromolekularen Chemie

herausgegeben von

H. STAUDINGER-FREIBURG/BR.

Unter Mitwirkung von

O. DIELS-Kiel / H. von EULER-Stockholm
F. A. HENGLEIN-Karlsruhe/B. / W. HÜCKEL-Breslau
H. MEERWEIN-Marburg / P. PFEIFFER-Bonn
B. RASSOW-Leipzig / W. RÖHRS-Berlin
R. SCHWARZ-Königsberg/Pr.
E. WALDSCHMIDT-LEITZ-Prag
E. WEITZ-Gießen

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Ausgegeben am 3. August 1942

INHALT

Seite

Mitteilungen aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg/Br.

Werner Kern und Helmut Fernow: Über die Polymerisation des Acrylnitrils und Polyacrylnitrils 281

Werner Kern und Helmut Fernow: Über die Polymerisation des Methacrylnitrils und Polymethacrylnitrils. Mit 5 Abbildungen 296

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

P. Pfeiffer und W. Christeleit: Reduktionsprodukte des Tetramethyl-hämatoxylons 315

Autorenregister 323

Sachregister 326

Formelregister 338

Bezugspreis je Band zu 12 Heften, die zwanglos ausgegeben werden: Inland RM. 15.—, Porto RM. —.60, Ausland RM. 11.25, wenn in Devisen oder freien Reichsmark gezahlt wird, Porto RM. —.70. Preis dieses Heftes: Inland RM. 3.40, Ausland RM. 2.55. Die Zeitschrift kann durch jede Buchhandlung, in Ausnahmefällen auch durch den Verlag bezogen werden.

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 160, Heft 10—12 3. August 1942

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg/Br.

Über die Polymerisation des Acrylnitrils und Polyacrylnitril[1, 2])

Von **Werner Kern** und **Helmut Fernow**

(Eingegangen am 7. April 1941)

Zu den wichtigsten, synthetischen, organischen Werkstoffen gehören die Polymerisationsprodukte von Vinyl- und Acrylverbindungen. Jede dieser ungesättigten Verbindungen verleiht den aus ihnen hergestellten Polymerisaten oder Mischpolymerisaten besondere Eigenschaften, die die ausgedehnte Anwendung dieser Stoffe möglich machen. Das Acrylnitril wird technisch in großem Maßstab angewandt, und zwar hauptsächlich als Komponente bei der Mischpolymerisation; es verleiht den Mischpolymerisaten besondere Eigenschaften, wie z. B. eine Beständigkeit gegen organische Lösungsmittel[3]). Polyacrylnitril ist im Gegensatz zu den meisten anderen Polyvinyl- und Polyacrylverbindungen in organischen Lösungsmitteln unlöslich. Wegen dieses eigenartigen Verhaltens der Polymerisate wurden die Polymerisation des Acrylnitrils und seine Polymerisationsprodukte von uns einer Untersuchung unterzogen.

Durch Polymerisation von Vinylverbindungen kann man je nach der Art des Monomeren und der Wahl der Versuchsbedingungen lösliche oder unlösliche Polymerisate erhalten. Styrol, Vinylacetat, Acrylsäure- und Methacrylsäureester einwertiger Alkohole, Methacrylsäurenitril geben lösliche Polymerisate. Die Polymerisation von Divinylbenzol dagegen, ebenso

[1]) Inaug.-Diss., Freiburg/Br.

[2]) 302. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen; 301. Mitteilung: H. Staudinger, J. prakt. Chem. **160**, 245 (1942).

[3]) z. B. im Perbunan der I. G. Farbenindustrie A.-G.

diejenige von Acrylnitril liefert unlösliche Polymere. Vinylmethylketon, Butadien und andere ergeben je nach den Versuchsbedingungen lösliche oder unlösliche Produkte.

Die Konstitution der löslichen Polymeren ist, hauptsächlich durch die Arbeiten von H. Staudinger[1]) und seiner Schule, in großen Zügen bekannt. Diese Stoffe sind aus Makromolekülen aufgebaut, in denen zahlreiche Kohlenstoffatome durch Hauptvalenzen zu langen, Seitengruppen tragenden Kohlenstoffketten, gebunden sind. Man nimmt heute an, daß die Makromoleküle des Polystyrols[2]) mehr oder weniger starke Verzweigungen aufweisen, während diese Frage beim Polyvinylacetat und beim Polymethacrylsäuremethylester noch nicht endgültig entschieden ist.

Aus Divinylverbindungen werden meist unlösliche Polymerisate erhalten; die Ursache der Unlöslichkeit ist hier bekannt[3]). Während Monovinylverbindungen, wenn man von Komplikationen wie der erwähnten Verzweigungsreaktion absieht, zu linearen löslichen Makromolekülen polymerisieren, ergeben Divinylverbindungen meist vernetzte und daher unlösliche Produkte. Solche vernetzte Polymerisate sind aus dreidimensionalen Makromolekülen aufgebaut; man erhält sie z. B. aus p-Divinylbenzol[3]), Divinyläther[4]), Hydrochinondiacrylat[5]), ebenso aus Butadien. Durch ihre Unlöslichkeit wird die Untersuchung solcher Stoffe natürlich sehr erschwert, ja sogar unmöglich gemacht, da alle Untersuchungsmethoden über die Größe und Gestalt der Makromoleküle den gelösten Zustand zur Voraussetzung haben.

Während die Unlöslichkeit von Polymerisaten aus Divinylverbindungen verständlich ist, ist die Unlöslichkeit von Polyacrylnitrilen nicht ohne weiteres erklärbar. Auf Grund der gesicherten Anschauungen über die Polymerisation ungesättigter

---

[1]) H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Springer, Berlin, 1932; Organische Kolloidchemie, Vieweg u. Sohn, Braunschweig, 2. Aufl. 1941.

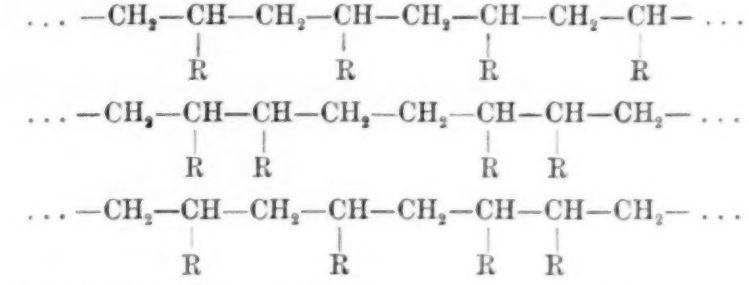
[2]) H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2334 (1935).

[3]) H. Staudinger u. W. Heuer, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 1164 (1934); H. Staudinger u. E. Husemann, ebenda 68, 1618 (1935).

[4]) K. G. Blaikie u. R. N. Crozier, Ind. Eng. Chem. 28, 1158 (1936).

[5]) W. Kern; Kunststoffe 28, 257 (1938).

Verbindungen kann die Polymerisation solcher Verbindungen zu Molekülketten der folgenden Art führen[1]):



Dabei ist nach Untersuchungen an zahlreichen polymeren Vinylverbindungen[2]) wie Polystyrol, Polyvinylacetat (Polyvinylalkohol), Polyvinylchlorid bei diesen der Konstitution I der Vorrang zu geben. Polymere Acryl- und Methacrylverbindungen[3]) besitzen dagegen die Struktur II, vielleicht auch III. Es ist wahrscheinlich, daß das polymere Acrylnitril ebenso gebaut ist, wenn auch I nicht ausgeschlossen werden kann. Von linearen Molekülketten mit seitenständigen Cyangruppen, wie sie unter I, II und III formuliert sind, müßte man Löslichkeit in einer Reihe von organischen Lösungsmitteln erwarten. Polyacrylnitril ist aber völlig unlöslich; es ist bisher kein organisches Lösungsmittel bekannt, das Polyacrylnitril löst[4]). Es war das Ziel der vorliegenden Arbeit, die Polymerisation des Acrylnitrils und seine Polymerisationsprodukte zu untersuchen und die Ursache für deren Unlöslichkeit zu ergründen. Wenn auch dieses Ziel nicht vollständig erreicht

[1]) W. Kern in R. Houwink, Chemie und Technologie der Kunststoffe, 2. Aufl., I. Bd., Akad. Verl.-Ges. Leipzig, 1942, S. 25.

[2]) H. Staudinger, K. Frey u. W. Starck, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1782 (1927); H. Staudinger u. A. Schwalbach, Liebigs Ann. Chem. 488, 8 (1931); H. Staudinger u. A. Steinhofer, ebenda 517, 35 (1935); C. S. Marvel u. C. E. Denoon jr., J. Amer. chem. Soc. 60, 1045 (1938); C. S. Marvel, J. H. Sample u. M. F. Roy, ebenda 61, 3241 (1939).

[3]) C. S. Marvel u. J. C. Cowan, J. Amer. chem. Soc. 61, 3156 (1939); C. S. Marvel u. C. L. Levesque, J. Amer. chem. Soc. 61, 3244 (1939).

[4]) Nach Abschluß dieser Arbeit (Mitte des Jahres 1940) erhielten wir Kenntnis von dem D.R.P. 631527, in dem die Löslichkeit von Polyacrylnitril in konz. wäßrigen Lösungen anorganischer Salze, insbesondere von LiBr, NaSCN, $ZnCl_2$ mitgeteilt wird. Dadurch erhält das Problem der Unlöslichkeit des Polyacrylnitrils ein neues Gesicht.

wurden, so wurden doch zahlreiche Beobachtungen über die Polymerisation des Acrylnitrils und über seine Polymerisationsprodukte gemacht, die im folgenden mitgeteilt werden sollen.

I. Thermische und katalytische Polymerisation von Acrylnitril; Lösungspolymerisation

Mit reinem monomerem Acrylnitril[1], [2]) wurde eine Reihe von Polymerisationsversuchen ausgeführt mit dem Ziel, zu löslichen Polymerisaten zu gelangen. Die Untersuchung solcher löslicher Polymeren sollte einen Rückschluß auf die Konstitution der unlöslichen Produkte ermöglichen. Dazu wurden die Polymerisationsbedingungen sorgfältig abgetastet.

Zunächst wurde festgestellt, daß eine Polymerisation allein durch Einwirkung von Wärme nicht eintritt. Es wurden Temperaturen bis 160° C angewandt, ohne daß Polymerisation beobachtet werden konnte; dagegen polymerisiert z. B. Styrol in der Wärme, wenn auch wesentlich langsamer als bei Zusatz von Katalysatoren. Nicht sorgfältig gereinigtes Acrylnitril zeigt Wärmepolymerisation und verändert sich auch schon bei längerem Stehen.

Weiterhin wurde die Polymerisation mit Katalysatoren untersucht. Verwendet wurde in der Hauptsache Benzoylperoxyd. Bei der Anwendung von Tetralinperoxyd als Katalysator treten keine grundsätzlich anderen Erscheinungen auf; die Polymerisation verläuft langsamer; Tetralinperoxyd ist ein schwächerer Beschleuniger als Benzoylperoxyd. Die angewendeten Katalysatorkonzentrationen bewegten sich zwischen 0,001 und 5%, die Polymerisationstemperaturen zwischen Zimmertemperatur und 100°C. Wie auch bei anderen ungesättigten Verbindungen nimmt mit steigender Temperatur und Katalysatorkonzentration die Polymerisationsgeschwindigkeit zu.

[1]) Ausgangsprodukt für die laboratoriumsmäßige Darstellung ist das Äthylencyanhydrin, das mit Phosphorpentoxyd dehydratisiert wird. Ch. Moureu u. R. L. Brown, Bull. Soc. chim. France (4) **27**, 901 (1920). Durch mehrmaliges Fraktionieren über P_2O_5 wurde das Acrylnitril in reiner Form erhalten. Außer diesem Produkt stand uns ein technisches Acrylnitril der I. G. Farbenindustrie A.-G. zur Verfügung, das ebenfalls zur weiteren Reinigung mehrmals über P_2O_5 destilliert wurde. Der Siedepunkt des reinen Acrylnitrils liegt bei 75—76° C (unkorr.). Das Produkt gab die folgenden Analysenwerte:

C_3H_3N	Ber.	C 67,92	H 5,66	N 26,42
	Gef.	„ 67,97	„ 6,02	„ 26,34

[2]) Der Direktion der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Höchst, sprechen wir hiermit unseren besten Dank aus für die Überlassung von technischem Acrylnitril.

Bei der katalytischen Polymerisation von Acrylnitril mit Benzoylperoxyd läßt sich eine deutliche Temperaturschwelle beobachten, unterhalb derer die Polymerisation nur äußerst langsam vor sich geht. Sie liegt bei etwa 30°C. Unterhalb dieser Temperatur tritt lediglich Gelbfärbung des Acrylnitrils auf, das dabei aber noch völlig klar und flüssig bleibt, während bei einer Temperaturerhöhung um 5°C die Polymerisation einsetzt. Die Flüssigkeit trübt sich zuerst, dann fallen weiße Flocken aus; die polymeren Ausscheidungen nehmen immer mehr zu, bis die Polymerisation beendet ist. Es ist dies ein Verlauf, wie er sich in ähnlicher Form bei allen Polymerisationen zeigt, bei denen das Polymerisat im Monomeren unlöslich ist[1]).

Für die Polymerisationsgeschwindigkeit, die nicht quantitativ gemessen wurde, diene z. B. die folgende Angabe als Anhaltspunkt: Die Polymerisation von 1 g reinem Acrylnitril mit 1% Benzoylperoxyd ist bei 100° in etwa 20 Minuten beendet. Aber selbst nach mehrtägigem Erwärmen auf 100° ist, insbesondere bei größeren Ansätzen, noch monomeres Acrylnitril vorhanden; die Mengen an nicht polymerisiertem Acrylnitril können bis zu 40% betragen und lassen sich auch durch längeres Erwärmen nicht verringern. Nach Beendigung der Polymerisationsreaktion läßt sich kein Benzoylperoxyd mehr nachweisen. Es ist also bei der Polymerisation oder auch bei Nebenreaktionen verbraucht worden. Bei hohen Katalysatorkonzentrationen (z. B. 5%) und hohen Temperaturen (z. B. 90°) setzt die Polymerisation sehr stürmisch ein, so daß heftige Explosionen eintreten können[2]).

Es ist beim Acrylnitril nicht möglich, durch hohe Katalysatorkonzentrationen lösliche Polymerisate zu erhalten, wie dies bei anderen Vinyl- oder Acrylverbindungen der Fall ist; bei diesen entstehen dabei Produkte niedrigen Durchschnittspolymerisationsgrades, die in Lösungsmitteln leicht auflösbar sind und niederviscose Lösungen geben.

Die Polyacrylnitrile, die unter recht verschiedenen Bedingungen (Katalysatorkonzentration, Temperatur) erhalten wurden, zeigen in ihrem Aussehen keine Unterschiede, wenn auch die Geschwindigkeiten bei der Polymerisation sehr große Unterschiede aufweisen. Sämtliche durch Blockpolymerisation er-

[1]) So ist Polycyclopentadien in Cyclopentadien, ebenso Polyacrylsäure in Acrylsäure unlöslich. H. Staudinger u. E. Urech, Helv. chim. Acta **12**, 1107 (1929); ferner H. Staudinger, Ber. dtsch. Ges. **53**, 1073 (1920).

[2]) Beim Methacrylsäuremethylester ist der explosive Verlauf der Polymerisation von G. V. Schulz u. F. Blaschke, Ztschr. Elektrochemie angew. physik. Chem. **47**, 749 (1941), eingehend untersucht worden.

haltenen Produkte sind in allen untersuchten organischen Lösungsmitteln unlöslich.

Auch die Polymerisation in Lösung (Toluol, Benzonitril, Aceton, Acetonitril u. a) liefert keine löslichen Polymerisate. Die gebildeten Polymeren fallen als unlösliche Produkte aus. Nur ein sehr geringer Anteil bleibt in Lösung und kann mit Fällungsmitteln (z. B. Methanol) als schwache Trübung ausgefällt werden. In feuchtem Zustand ist eine teilweise Wiederauflösung dieser Fällungen möglich. Wurden diese Fällungen aber abgetrennt und getrocknet, so sind die Produkte völlig unlöslich geworden. In konz. Schwefelsäure sind die Polyacrylnitrile löslich, allerdings nur unter teilweiser Verseifung.

II. Eigenschaften von Polyacrylnitrilen

Die erhaltenen Polyacrylnitrile sind weiße bis gelb gefärbte, pulvrige oder bröcklige Massen, die sich leicht pulverisieren lassen. Sie haben das Aussehen von hemikolloiden Linearkolloiden[1]), also z. B. von niedrig-polymeren Polystyrolen. Die Polymerisate sind nicht thermoplastisch; ein Erweichungspunkt war nicht feststellbar. Bis 300°C erfolgt keine Veränderung; bei etwa 350°C tritt Zersetzung ein. Dieses Verhalten steht in krassem Gegensatz zu demjenigen anderer Polyvinylverbindungen wie z. B. Polystyrol, Polyvinylacetat oder Polymethacrylester, die niedrige Erweichungspunkte zeigen. Ganz allgemein scheinen bei hochmolekularen Verbindungen Erweichungspunkt und Löslichkeit in einem Zusammenhang zu stehen; mit steigendem Erweichungspunkt wird die Anzahl der Lösungsmittel kleiner.

Im Hinblick auf die Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln ist die Frage von Interesse, ob die Polyacrylnitrile krystallisiert sind. Die röntgenographische Untersuchung[2]) ergab neben einem breiten Hals auch Interferenzen, die auf krystallisierte Anteile schließen lassen.

---

[1]) H. Staudinger, Organische Kolloidchemie. Vieweg u. Sohn, Braunschweig, 2. Aufl. 1941, S. 125.

[2]) Herrn Doz. Dr. Plötze, Physikal. Institut der Univers. Freiburg i. Br., sind wir für die Herstellung von Debye-Scherrer-Aufnahmen zu Dank verpflichtet.

Zur Charakterisierung der untersuchten Polyacrylnitrile sei noch die Elementaranalyse eines Polymerisates angegeben, das unter Zusatz von 1% Benzoylperoxyd erhalten wurde. Da sich die Produkte nicht reinigen lassen, muß der Gehalt an Benzoylperoxyd berücksichtigt werden.

$$99\%\ C_3H_3N + 1\%\ C_{14}H_{10}O_4$$

Ber. C 67,93 H 5,64 N 26,16 Gef. C 67,70 H 5,92 N 25,66

Der zu niedrige Stickstoffwert rührt nicht etwa von einer Verunreinigung des monomeren Acrylnitrils her, da ja dessen Elementaranalyse gut stimmende Werte zeigt (S. 284), sondern viel eher von einer Abspaltung von Blausäure, die während der Polymerisation stattfindet. Auf diese Blausäureabspaltung, die in Parallele zu der Chlorwasserstoffabspaltung bei der Polymerisation von Vinylchlorid[1]) steht, werden wir im folgenden Abschnitt eingehen.

III. Über das Auftreten von Blausäure bei der durch Benzoylperoxyd katalysierten Polymerisation von Acrylnitril

Bei der Polymerisation des Acrylnitrils mit Benzoylperoxyd wurde folgende Beobachtung gemacht: Acrylnitril zeigt bei beginnender Polymerisation eine schwache Gelbfärbung und einen intensiven Geruch nach Blausäure. Die Blausäure konnte als Silbercyanid und als Berlinerblau nachgewiesen werden. Der Blausäurenachweis gelingt besonders leicht, wenn sich noch kein oder wenig Polymerisat gebildet hat, also unterhalb 30° C. Die Ursache der Blausäureabspaltung ist in einer Einwirkung des Benzoylperoxydes zu suchen. Ohne dieses erfolgt bei niedriger Temperatur keine HCN-Abspaltung. Eine geringe thermische Zersetzung von Acrylnitril unter Bildung von Blausäure konnte nur bei langem Erhitzen (60 Stunden) und wesentlich höheren Temperaturen (100° C) festgestellt werden. Zersetzungsprodukte des Benzoylperoxyds (z. B. Benzoesäure), ebenso Spuren von Feuchtigkeit sind nicht die Ursache der Blausäurebildung.

Es zeigt sich, daß auch andere Nitrile unter dem Einfluß von Benzoylperoxyd (1%) Blausäureabspaltung zeigen, so z. B. sehr deutlich Benzylcyanid, wesentlich schwächer Acetonitril. Dagegen konnte bei Benzonitril und Zimtsäurenitril unter denselben Bedingungen keine Abspaltung von Cyanwasserstoff nachgewiesen werden, was insbesondere beim Zimtsäurenitril, das als Derivat des Acrylnitrils aufgefaßt werden

[1]) H. Staudinger u. J. Schneiders, Liebigs Ann. Chem. 541, 151 (1939).

kann, verwunderlich ist. Methacrylnitril polymerisiert mit Benzoylperoxyd; bei diesem gelingt der Nachweis der Blausäureabspaltung nicht, wenn man die Polymerisation bis zur Entstehung von festen Blockpolymerisaten treibt (1—5% Benzoylperoxyd); dabei hat das Arbeiten im Hochvakuum, bei Gegenwart von Luft oder auch von gereinigtem Stickstoff kaum Einfluß. Wird aber die Polymerisation vorzeitig abgebrochen, so kann man durch Ausschütteln des ziemlich viscosen, anpolymerisierten Methacrylnitrils mit sehr verdünnter Natronlauge deutlich Blausäure nachweisen[1]). Ein ebensolches Ergebnis wurde bei der Lösungspolymerisation in Toluol, in dem das Polymerisat unlöslich ist und deshalb ausfällt, erhalten.

Wir haben auch untersucht, ob neben Blausäure noch andere Zersetzungs- oder Umsetzungsprodukte von Acrylnitril faßbar sind; insbesondere haben wir drei Möglichkeiten ins Auge gefaßt: a) den Zerfall von Acrylnitril in Blausäure und Acetylen[2]). b) eine Dimerisierungsreaktion. c) eine Umsetzung von monomerem Acrylnitril mit Benzoylperoxyd.

a) Alle Versuche, neben Blausäure auch Acetylen als Spaltprodukt aufzufinden, verliefen negativ. Damit entfällt auch die Möglichkeit, eine Mischpolymerisation von Acetylen mit Acrylnitril als Ursache der Unlöslichkeit des Polyacrylnitrils anzusehen.

b) Viele ungesättigte Verbindungen zeigen als Konkurrenzreaktion zur Kettenpolymerisation eine Dimerisierung. So gibt Butadien Vinylcyclohexen[3]); Acrolein[4]), Crotonaldehyd[5]) und Methylvinylketon[6]) liefern Pyranderivate. Eine entsprechende Reaktion mußte beim Acrylnitril nach folgender Reaktionsgleichung verlaufen:

---

[1]) Das benutzte monomere Methacrylnitril enthielt keine Spur von HCN.

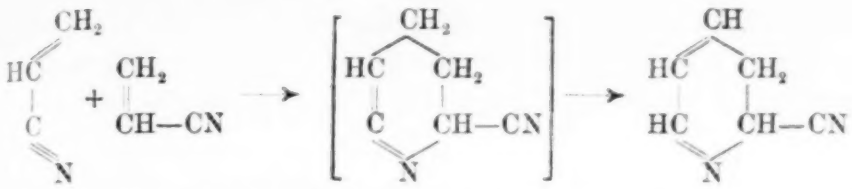
[2]) Acrylnitril kann durch Umsetzung von Acetylen mit Blausäure entstehen. DRP 559734; C. 1932 II, 3305.

[3]) F. Hofmann u. L. Tank, Ztschr. angew. Chem. 25, 1465 (1912); K. Alder u. H. F. Rickert, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 373 (1938).

[4]) K. Alder u. E. Rüden, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 920 (1941).

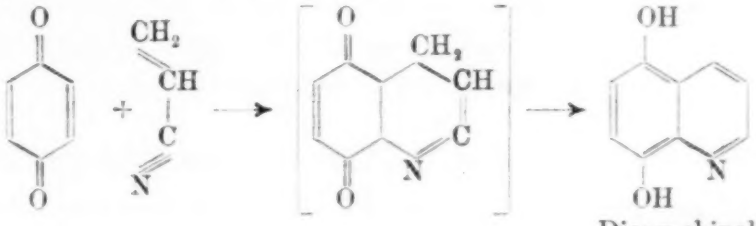
[5]) K. Alder, H. Offermanns u. E. Rüden, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 926 (1941).

[6]) K. Alder, H. Offermanns u. E. Rüden, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 905 (1941).



Das so gebildete Dihydro-picolinsäurenitril könnte sich unter Abspaltung von Blausäure und Bildung von Pyridin stabilisieren. Doch konnte in Acrylnitril, das den verschiedensten Bedingungen (Temperatur, Katalysatoren) unterworfen worden war, niemals, auch bei sorgfältigster Aufarbeitung, Pyridin oder andere basische Reaktionsprodukte aufgefunden werden. Lediglich in Destillationsrückständen von technischem Acrylnitril gelang der Nachweis von Pyridin. Eine Dimerisierung im Sinne der obigen Gleichung konnte also nicht nachgewiesen und kann deshalb auch nicht als Ursache der Blausäurebildung angenommen werden.

Falls Acrylnitril als Dien zu einer Diensynthese befähigt wäre, so müßte es auch mit dienophilen Komponenten wie z. B Chinon[1]) reagieren:



Dioxy-chinolin

Doch wurde unter den verschiedensten Bedingungen (Konzentration, Temperatur, Zusatz von Benzoylperoxyd) kein Umsetzungsprodukt von Acrylnitril mit Chinon aufgefunden.

c) Benzoylperoxyd kann sich an Doppelbindungen anlagern[2]), z. B. an Dinaphthylendioxyd[3]) und an Kautschuk[4]). Bei den meisten ungesättigten Verbindungen ist der Nachweis

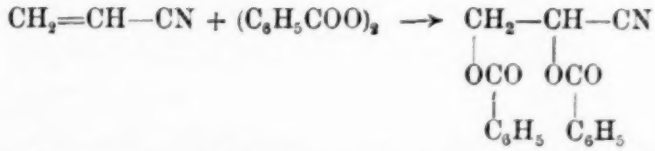
[1]) Maleïnsäureanhydrid ist nicht geeignet, weil es mit Acrylnitril mischpolymerisiert.

[2]) Die Abspaltung von Benzoesäure bei der Reaktion von Benzoylperoxyd mit ungesättigten Verbindungen ist mehrfach beobachtet worden (man vgl. auch Anm. 3 und 4). A. Rieche, Die Bedeutung der organischen Peroxyde für die chemische Wissenschaft und Technik, Verlag Enke, Stuttgart, 1936, S. 14 und 69.

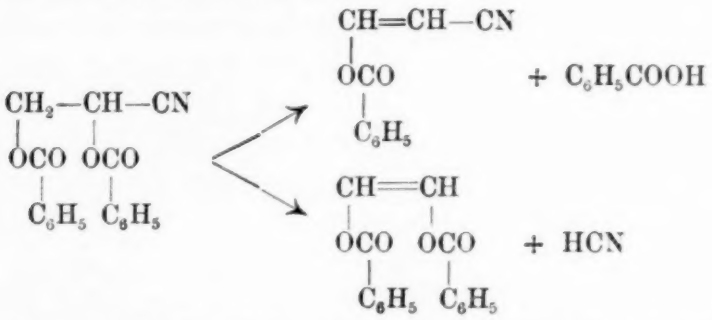
[3]) R. Pummerer u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 503, 40 (1933).

[4]) W. Bock, Kautschuk 7, 224 (1931).

einer solchen Anlagerung wegen der eintretenden Kettenpolymerisation nur außerordentlich schwer zu führen. Beim Acrylnitril kann die Anlagerung in folgender Weise formuliert werden:



Dieses Anlagerungsprodukt kann Benzoesäure abspalten [1], [2], [3], aber ebenso auch Blausäure:



In dieser Nebenreaktion ist mit hoher Wahrscheinlichkeit die Bildung der Blausäure bei der durch Benzoylperoxyd katalysierten Kettenpolymerisation zu suchen.

IV. Die Mischpolymerisation von Blausäure mit Vinylverbindungen

Das Auftreten von Blausäure bei der katalysierten Polymerisation von Acrylnitril legte den Gedanken nahe, daß diese die Ursache der Unlöslichkeit der Polyacrylnitrile sei, indem sie mit Acrylnitril mischpolymerisiert und dabei Vernetzungsstellen bildet. Wenn diese Annahme richtig wäre, so müßte Blausäure auch mit anderen ungesättigten Verbindungen unlösliche, eventuell begrenzt quellbare Polymerisate geben. Doch erhielten wir aus Styrol, Vinylacetat und Methacrylsäuremethylester bei Zusatz von wasserfreier Blausäure (0,5—5 %) nur lösliche Polymerisate [4], die noch starken Geruch nach Blausäure aufwiesen. Werden die Polymerisate im Hochvakuum von monomerer Blausäure befreit, so ergibt die Stickstoffbestimmung nur noch einen recht geringen Blausäuregehalt (Tab. 1).

---

[1] Vgl. Anm. 3, S. 289. [2] Vgl. Anm. 4, S. 289.

[3] Beim Styrol ist die Bildung von Benzoesäure bei der mit Benzoylperoxyd katalysierten Polymerisation sicher nachgewiesen. Unveröffentlichte Versuche von W. Kern und H. Kämmerer.

[4] Die Polymerisationsgeschwindigkeit wird durch die Blausäure stark herabgesetzt.

Tabelle 1

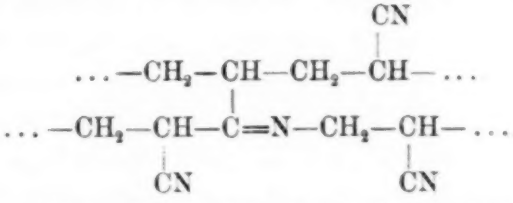
Polymerisation von Styrol, Vinylacetat und Methacrylsäuremethylester unter Zusatz von 5% wasserfreier Blausäure und 1% Benzoylperoxyd; Temperatur 50°; Polymerisationszeit 120 Stunden

Produkt	%HCN
Polystyrol	0,33
Polyvinylacetat	0,97
Polymethacrylsäuremethylester . . .	1,35

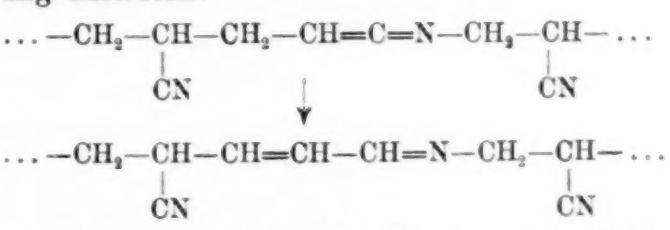
Mischpolymerisation von Vinylverbindungen mit Cyanwasserstoff tritt also — wenn überhaupt — nur in geringem Umfange ein und beeinflußt die Löslichkeit der Polymerisate nicht. Methacrylnitril, das unter dem Einfluß von Benzoylperoxyd ebenfalls Blausäure abspaltet, ergibt lösliche Polymerisate. Blausäure kann also auch beim Acrylnitril nicht die Ursache einer Vernetzungsreaktion und damit der Unlöslichkeit der Polymerisate sein.

V. Die Vernetzungsmöglichkeit durch Einbau von Cyangruppen in die Molekülketten des Polyacrylnitrils

Als Ursache der Unlöslichkeit der Polyacrylnitrile muß noch der Einbau von Cyangruppen in die Molekülketten in Betracht gezogen wurden. Es ist leicht einzusehen, daß hierbei Brückenbindungen und damit Vernetzungen entstehen können:



Es ist auch denkbar, daß Acrylnitril, obwohl es als Dien zu keiner Diensynthese fähig ist, im Sinne einer 1,4-Polymerisation reagieren kann; dabei würde die folgende Molekülgruppierung auftreten:



Die so entstehenden Doppelbindungen in der Kette könnten wiederum Anlaß zur Vernetzung geben. In beiden Fällen ist der Gruppierung einer Schiffschen Base zu erwarten.

Als weitere Vernetzungsmöglichkeit kann auch die Bildung eines Triazinringes aus 3 Cyangruppen angesehen werden. Dabei ist es für das Endergebnis gleichgültig, ob dieser Triazinring sich aus dem monomeren Acrylnitril (Trivinyltriazin) bildet oder erst aus Cyangruppen polymerer Moleküle entsteht.

Die Vernetzung durch Cyangruppen ist sehr schwierig zu erkennen. Sowohl Schiffsche Basen als auch Triazine sind gegen Alkalien beständig. Man konnte also von der alkalischen Verseifung des Polyacrylnitrils einen gewissen Aufschluß erwarten.

VI. Die Verseifung von Polyacrylnitril

Wird fein pulverisiertes Polyacrylnitril mit starker Natronlauge (40%) erwärmt, so färbt sich das suspendierte Material nach einiger Zeit intensiv rot und geht allmählich in Lösung, wobei die rote Farbe wieder verschwindet. Die quantitative Bestimmung des dabei auftretenden Ammoniaks ergibt immer nur 94—95% der theoretischen Menge. Es zeigt sich also, daß durch Alkalien schwer verseifbarer Stickstoff vorhanden ist. Da aber das dabei entstehende polyacrylsaure Natrium löslich ist, kann aus der unvollständigen Verseifung kein Rückschluß auf Vernetzungsstellen, an denen Cyangruppen beteiligt sind, gezogen werden. Wenn man nicht annimmt, daß einige Nitrilgruppen oder daraus entstehende Säureamidgruppen besonders schwer verseifbar sind, so ist danach die Annahme, daß ein kleiner Anteil der Nitrilgruppen sich an der Polymerisation beteiligt, wahrscheinlich geworden. Auch der Vergleich mit dem Polymethacrylnitril führt zu demselben Ergebnis; Polymethacrylnitril enthält ebenfalls schwer verseifbaren Stickstoff, ist aber in einer Reihe von organischen Lösungsmitteln löslich, enthält also sicher keine Vernetzungsstellen.

Aus all diesen Gründen ist die Annahme, daß die Unlöslichkeit des Polyacrylnitrils auf Vernetzungsstellen zurückzuführen ist, unwahrscheinlich geworden. Vielmehr muß damit gerechnet werden, daß die Cyangruppen ähnlich wie die Hydroxylgruppen der Cellulose hohe Molkohäsionen aufweisen, so daß organische Lösungsmittel diese nicht überwinden können. Schwer erklärbar ist dabei allerdings, daß das Polymethacrylnitril in einer Reihe von organischen Lösungsmitteln löslich ist. Dies

ist vielleicht durch die zahlreichen Methylgruppen zu verstehen, die im Polymethacrylnitril rein sterisch eine Auflockerung der Struktur der Polyacrylnitrilkette bewirken[1]).

Die bei der Verseifung entstehende Polyacrylsäure kann durch schwaches Ansäuern, Dialyse und Eindampfen der wäßrigen Lösung gewonnen werden. Die Elementaranalyse eines reinen Produktes ergab:

$C_3H_4O_2$	Ber.	C	50,00	H	5,56	N —
	Gef.	„	50,13	„	6,45	„ 0,17

Das Verseifungsprodukt ist also eine praktisch reine Polyacrylsäure. Ihr Polymerisationsgrad kann aus Viscositätsmessungen an wäßrigen Lösungen angenähert ermittelt werden.

Trägt man die spezifische Viscosität η_{sp}/c_{gm} wäßriger Lösungen von Polyacrylsäuren gegen die grundmolare Konzentration c_{gm} auf, so erhält man charakteristische Kurven[2]), [3]). Die spezifische Viscosität heteropolarer Molekülkolloide kann in einen jonalen und einen makromolekularen Faktor zerlegt werden[3]). Die jonalen Viscositätsfaktoren sind unabhängig von der Konzentration. Da die jonalen Viscositätsfaktoren für Polyacrylsäuren bekannt sind[3]), lassen sich die makromolekularen Faktoren berechnen und dadurch das Durchschnittsmolekulargewicht bzw. der Durchschnittspolymerisationsgrad abschätzen. In der Tab. 2 sind für die durch Verseifung eines Polyacrylnitrils erhaltene Polyacrylsäure die spezifische Viscosität, die H^+-Aktivität und der berechnete makromolekulare Faktor der spezifischen Viscosität angegeben. Die Steigungskonstante K_{St} ergibt sich zu 0,46, der Durchschnittspolymerisationsgrad zu etwa 270. Diesen Polymerisationsgrad kann man nur als Mindestgröße bewerten, da das ursprüngliche Polyacrylnitril durch die Verseifungsbedingungen vermutlich abgebaut wurde. Immerhin ist durch die Verseifung des Polyacrylnitrils und durch die Bestimmung des Polymerisationsgrades des Verseifungsproduktes

[1]) Über den Einfluß von Methylgruppen auf die Löslichkeit von hochmolekularen Paraffinen vgl. H. Staudinger u. E. O. Leupold, Helv. chim. acta 15, 221 (1932).

[2]) H. Staudinger u. E. Trommsdorff in H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Springer, Berlin 1932. S. 333.

[3]) W. Kern, Z. physikal. Chem. (A) 181, 283 (1938).

ein Beweis für die makromolekulare Natur des Polyacrylnitrils erbracht, der wegen seiner Unlöslichkeit auf anderem Wege nicht geführt werden kann.

Tabelle 2

Spezifische Viscosität, H^+-Aktivität und makromolekularer Faktor für eine durch Verseifung von Polyacrylnitril erhaltene Polyacrylsäure

c_{gm}	η_{sp}/c_{gm}	$h \cdot 10^4$	$(\eta_{sp}/c_{gm})_m$
0,0035	44,2	1,45	1,03
0,0058	31,9	2,00	1,02
0,0095	21,4	2,91	0,99
0,024	15,1	5,02	1,20
0,038	10,0	6,73	1,06
0,066	9,6	9,51	1,44
0,101	10,0	13,7	2,06
0,183	9,8	19,9	3,08
0,306	9,3	27,6	4,06
0,510	10,0	40,2	6,37

VII. Der thermische Abbau von Polyacrylnitril

Um über den Aufbau polymerer Stoffe Aufschluß zu erhalten, wird vielfach der thermische Abbau angewandt[1]. Polyacrylnitril ist thermisch sehr beständig; bis zu 300°C tritt keine äußere Veränderung auf. Ohne daß ein Erweichungspunkt[2] festzustellen ist, tritt bei weiterer Temperatursteigerung Zersetzung ein, wobei geringe Anteile (15%) abdestillieren, während der Rückstand verkohlt. Die flüchtigen Anteile konnten in 3 Fraktionen zerlegt werden. Die Produkte sind stickstoffhaltig und haben basischen Charakter. Die Identifizierung konnte nicht durchgeführt werden, da keine ausreichenden Substanzmengen vorhanden waren. Einige Angaben finden sich in Tab. 3.

Bemerkenswert bei dem thermischen Abbau des Polyacrylnitrils ist, daß keine Depolymerisation zu monomerem Acrylnitril stattfindet, obwohl monomeres Acrylnitril bei den

[1] Man vergleiche die thermische Spaltung von Kautschuk, H. Staudinger u. E. Geiger, Helv. chim. Acta 9, 549 (1926), und von Polystyrol, H. Staudinger u. A. Steinhofer, Liebigs Ann. Chem. 517, 35 (1935).

[2] Im Gegensatz zum unlöslichen Polyacrylnitril zeigt das lösliche Polymethacrylnitril einen Erweichungspunkt, der bei etwa 115°C liegt.

Tabelle 3

Flüchtige Anteile der thermischen Zersetzung von Polyacrylnitril

Fraktionen	I	II	III
Siedegrenzen	50—60 °C	85—95 °C	155—160 °C bei 13 mm Hg
Löslichkeit in Wasser	Mischbar	Mischbar	Schwerlöslich
Geruch	Nach Ammoniak	Nach aliphatischem Amin	—

angewandten Temperaturen noch einigermaßen beständig ist. Dagegen ergibt die thermische Spaltung von Polystyrol[1]) neben anderen Produkten auch monomeres Styrol; aus Kautschuk wird bekanntlich Isopren erhalten und Polymethacrylsäuremethylester[2]) läßt sich nahezu quantitativ zu Methacrylsäuremethylester depolymerisieren.

[1]) H. Staudinger u. A. Steinhofer, Liebigs Ann. Chem. **517**, 35 (1935).

[2]) H. Staudinger u. H. Werth, J. prakt. Chem. [2] **155**, 286 (1940).

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg/Br.

Über die Polymerisation des Methacrylnitrils und Polymethacrylnitril [1])

Von **Werner Kern** und **Helmut Fernow**

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 7. April 1942)

I. Darstellung von monomerem Methacrylnitril

Als Ausgangsmaterial dient das leicht zugängliche Acetoncyanhydrin [2]) (α-Oxy-isobuttersäurenitril); β-Oxy-isobuttersäurenitril, das an sich ebenfalls geeignet wäre, kommt, da es schwer darstellbar ist, nicht in Betracht. Die Wasserabspaltung kann nach verschiedenen Methoden erfolgen:

1. Sie gelingt mit Hilfe von Phosphorpentoxyd nicht so glatt wie beim Äthylencyanhydrin, wohl aber unter Turbinieren und Zusatz von Chinolin [3]). Acetaldehydcyanhydrin (Milchsäurenitril) liefert unter entsprechenden Bedingungen kein Acrylsäurenitril.

2. Die thermische Zersetzung acylierter Oxysäurederivate ist auch auf das acylierte Acetoncyanhydrin anwendbar [4]); doch ist diese Darstellungsmethode laboratoriumsmäßig schlecht durchführbar.

3. Die Wasserabspaltung gelingt recht glatt mit Thionylchlorid [5]). Es entsteht neben Methacrylnitril noch α-Chlorisobuttersäurenitril, aus

---

[1]) 303. Mitt. über makromolekulare Verbindungen. 302. Mitt. vorstehend. Diss. H. Fernow, Freiburg i. Br. 1940.

[2]) Der Direktion der Röhm u. Haas Ges. m. b. H., Darmstadt, sind wir für die Überlassung von Acetoncyanhydrin zu Dank verpflichtet.

[3]) EP. 416007, C. **1935**, II, 1445.

[4]) EP. 424885, C. **1936**, I, 2439.

[5]) P. Bruylants, L. Ernould u. M. Dekoker, Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences [5] **16**, 721 (1930); C. **1931**, I, 56, stellten nach diesem Verfahren aus Methyläthylketon-cyanhydrin das α-Methyl-crotonnitril her. Nach demselben Verfahren wie wir und auch mit ähnlichen Ausbeuten arbeitet die Röhm und Haas Co., Philadelphia, AP. 2210320; die Patentschrift wurde erst nach Abschluß unserer Arbeit veröffentlicht.

dem durch HCl-Abspaltung ebenfalls Methacrylnitril gewonnen werden kann[1]). Es ist sehr wesentlich, reine Ausgangsmaterialien, insbesondere reines Thionylchlorid anzuwenden, da man dadurch bessere Ausbeuten erhält. Thionylchlorid wird vorteilhaft in geringem Überschuß angewandt.

85 g (1 Mol) Acetoncyanhydrin werden mit 131 g (1,1 Mol) reinem Thionylchlorid unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß auf 90 bis 100° C erhitzt. Höheres Erhitzen verschlechtert die Ausbeute. Nach 2—3 Stunden hat die HCl- und SO_2-Entwicklung aufgehört; die Reaktion ist beendet. Bei der Destillation werden 43 g (64%) Rohprodukt erhalten; die Ausbeute an reinem Methacrylnitril beträgt etwa 50%, an α-Chlorisobuttersäurenitril etwa 25%.

Eine Verbesserung der Ausbeute wird durch Zusatz von Pyridin erreicht; bei Zusatz von 1 Mol Pyridin pro Mol Thionylchlorid erhöht sich die Ausbeute an Rohmethacrylnitril auf 73%.

4. Die Umsetzung von Acetoncyanhydrin, ebenso von Acetaldehydcyanhydrin mit Siliciumtetrachlorid zu Orthokieselsäureestern und deren thermische Spaltung[2]) gelang nicht, auch nicht unter Zusatz von chlorwasserstoffbindenden Mitteln.

Das für unsere Versuche benutzte Methacrylnitril wurde entweder mit Phosphorpentoxyd oder mit Thionylchlorid erhalten; es war absolut halogenfrei und zeigte einen Siedepunkt von 88—89° C (unkorr.). Die Elementaranalyse ergab:

C_4H_5N	Ber. C 71,64	H 7,46	N 20,90
	Gef. „ 71,44	„ 7,39	„ 21,04

II. Thermische und katalytische Polymerisation von Methacrylnitril; Lösungspolymerisation

Reines Methacrylnitril zeigt wie Acrylnitril keine spontane Wärmepolymerisation. Bei Temperaturen bis 100°C tritt selbst nach Wochen keine Veränderung des Monomeren auf; oberhalb 100°C macht sich Zersetzung bemerkbar.

Die Polymerisation mit Katalysatoren, insbesondere Benzoylperoxyd, erfolgt unterhalb von 30°C wie bei Acrylnitril nur sehr langsam. Als günstige Polymerisationstemperatur fanden wir 60—65°C, in Übereinstimmung mit Mertens und Fonteyn[3]).

---

[1]) FP. 794255, C. 1936, I, 4074.

[2]) R. Signer u. H. Groß, Liebigs Ann. Chem. 488, 56 (1931) erhielten durch thermische Spaltung des Orthokieselsäurecyclohexanolesters Cyclohexen.

[3]) E. Mertens u. M. Fonteyn, Congr. Chim. ind. Bruxelles 15, II, 870 (1935); C. 1936, II, 2022.

Da das Polymethacrylnitril in monomerem Methacrylnitril löslich ist, Polyacrylnitril aber in Acrylnitril unlöslich, verläuft die Polymerisation von Methacrylnitril — schon rein äußerlich — anders als diejenige von Acrylnitril.

Das Polymethacrylnitril fällt bei der Polymerisation nicht aus, sondern bleibt gelöst. Merkwürdigerweise beobachtet man aber manchmal eine Bildung von zwei Schichten, die aus dem Monomeren bzw. einer Lösung von polymerem in monomerem Methacrylnitril bestehen. Diese Lösung wird allmählich immer viscoser und verfestigt sich im Laufe von einigen Tagen zu einem glasklaren, leicht gelb gefärbten Block. Nach genügend langer Polymerisationszeit enthält der Polymerisatblock im Gegensatz zum Acrylnitril kein Monomeres mehr. Das Material ist sehr zäh und läßt sich nur schwer pulverisieren. Alle Polymerisate aus reinem Methacrylnitril sind löslich; Lösungsmittel[1]) sind u. a. Cyclohexanon, Aceton, Benzonitril, Methylenchlorid, Methacrylnitril.

Es wurden aber auch unlösliche, begrenzt quellbare Blockpolymerisate erhalten, allerdings nur aus nicht vollständig reinem Methacrylnitril, und zwar beim Stehen der Proben ohne Zusatz von Katalysatoren bei gewöhnlicher Temperatur. Die Produkte waren farblos, glasig, sehr zäh, unlöslich, aber begrenzt quellbar[2]).

Die Polymerisation von Methacrylnitril in Lösung liefert in Lösungsmitteln für Polymethacrylnitril homogene Lösungen, aus denen das poly-

---

[1]) Zur Feststellung der Löslichkeit eines makromolekularen Stoffes werden meist Proben der Substanz mit dem zu prüfenden Lösungsmittel behandelt; durch Ausfällung mit einem Nichtlöser wird dann festgestellt, ob die Substanz oder wenigstens ein Teil von ihr in Lösung gegangen ist. Wir haben eine andere Methode angewandt, die uns bisher sehr gute Dienste geleistet hat und nur voraussetzt, daß ein Lösungsmittel bekannt ist. Die Lösung des Stoffes in diesem Lösungsmittel wird mit einem Fällungsmittel bis zur beginnenden Trübung versetzt. Fügt man nun zu solchen trüben Lösungen eine Flüssigkeit mit lösenden Eigenschaften zu, so verschwindet die Trübung sofort; es tritt Lösung ein. Wird dagegen ein Nichtlöser zugesetzt, so erfolgt Ausfällung. Diese Methode hat den Vorzug, daß in kurzer Zeit eine große Anzahl von Flüssigkeiten auf ihre Lösefähigkeit geprüft werden können.

[2]) Über begrenzt quellbare Polystyrole vgl. H. Staudinger u. W. Heuer, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 1164 (1934); H. Staudinger u. E. Husemann, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1618 (1935). Über begrenzt quellbare Polymethacrylsäuremethylester, H. Staudinger u. H. Warth, J. prakt. Chem. [2] 155, 261 (1940).

mere Produkt mit Fällungsmitteln ausgeschieden werden kann; während die Lösungen wie die Blockpolymerisate leicht gelb gefärbt sind, sind die ausgefällten Polymerisationsprodukte rein weiß. In Übereinstimmung mit der Erfahrung bei der Lösungspolymerisation von anderen ungesätigten Verbindungen, erhält man Produkte von niedrigerem Polymerisationsgrad als bei der Blockpolymerisation unter sonst gleichen Bedingungen.

Polymerisiert man Methacrylnitril in Nichtlösern des Polymeren wie Toluol, so scheidet sich das Polymerisat in gequollener Form aus; es ist in Lösungsmitteln wie Aceton löslich.

Einen Überblick über die durch Blockpolymerisation erhaltenen Polymerisate gibt die Tab. 1. Zur qualitativen Charakterisierung der Produkte sind neben der Katalysatorkonzentration (Benzoylperoxyd), Polymerisationstemperatur und -zeit noch die spezifische Viscosität η_{sp}/c in sehr verdünnter Acetonlösung und der Durchschnittspolymerisationsgrad DP angegeben, wie er sich aus osmotischen und viscosimetrischen Messungen (Abb. 3, S. 307) ergibt.

Tabelle 1

Polymerisationsbedingungen, spezifische Viscosität und Durchschnittspolymerisationsgrad von durch Blockpolymerisation erhaltenen Polymethacrylnitrilen

Produkt Nr.	Konzentration von Benzoylperoxyd in %	Polymerisationstemperatur in °C	Polymerisationszeit in Stunden	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	DP
I	1	100	38	0,0095	140
II	3	82	48	0,0293	450
III	5	60	80	0,0528	820
IV [1]	1,75	60	100	0,0570	900
V	4	60	80	0,0594	940
VI	3	60	100	0,0705	1150
VII [1]	2	60	96	0,103	2000
VIII [1]	1,75	60	150	0,116	2460
IX [1]	2	60	112	0,117	2480
X [1]	2	60	118	0,121	2640
XI	1.5	60	112	0,209	etwa 7500
XII	1	62	240	0,229	etwa 9500

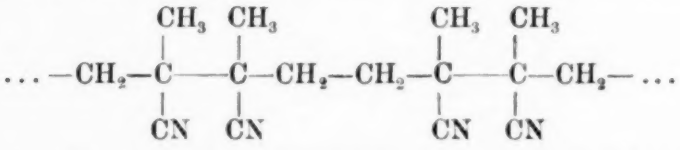
Da die dort angeführten Produkte Fraktionen von Polymerisaten sind, die bei 60° erhalten wurden, könnte eine Korrektur für die Polymerisate I und II, die bei 100 bzw. 82° hergestellt sind, sich als notwendig erweisen. Doch wurde hiervon abgesehen, da es sich gezeigt

[1] Ansätze von etwa 20 g Methacrylnitril; alle anderen Produkte wurden aus 1 g-Ansätzen erhalten.

hat, daß im Gegensatz zu den Polystyrolen[1]) für Polyvinylchloride[2]) und Polymethacrylester[3]) das Verhältnis (K_m-Konstante) von spezifischer Viscosität und osmotischem Polymerisationsgrad unabhängig von der Polymerisationstemperatur ist; es ist anzunehmen, daß das Polymethacrylnitril sich ähnlich verhält wie Polymethacrylsäuremethylester. Bei der Bewertung der angegebenen Polymerisationsgrade muß auch berücksichtigt werden, daß die Kurve II der Abb. 3, die den Zusammenhang zwischen spezifischer Viscosität und Polymerisationsgrad wiedergibt, an fraktionierten Produkten erhalten wurde, und daß die Produkte der Tab. 1 nichtfraktionierte Polymerisate darstellen.

III. Eigenschaften von Polymethacrylnitrilen

Die Polymethacrylnitrile sind im Gegensatz zu den Polyacrylnitrilen in einer Reihe von organischen Lösungsmitteln löslich und können deshalb nach den üblichen Methoden der makromolekularen Chemie untersucht werden. Der Bau der Makromoleküle kann in Analogie zu Acrylestern und Methacrylestern[4]) nach folgender Formel angenommen werden:



Einige Eigenschaften der untersuchten Polymethacrylnitrile wurden im Vergleich zu Polyacrylnitril in Tab. 2 zusammengestellt.

Die Elementaranalyse der Polymethacrylnitrile zeigt, obwohl ein sehr reines Methacrylnitril[5]) zur Anwendung kam, zu niedrige Kohlenstoff- und Stickstoffwerte. Daran ändert sich auch nicht viel, wenn die Polymerisation unter Stickstoff oder im Hochvakuum ausgeführt wird, oder wenn die Polymerisate umgefällt werden[6]) (Tab. 3).

---

[1]) H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2332 (1935); G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. physik. Chem. (B) 36, 184 (1937).

[2]) H. Staudinger u. J. Schneiders, Liebigs Ann. Chem. 541, 151 (1939).

[3]) H. Staudinger u. H. Warth, J. prakt. Chem. [2] 155, 261 (1940).

[4]) C. S. Marvel u. J. C. Cowan, J. Amer. chem. Soc. 61, 3156 (1939); C. S. Marvel u. C. L. Levesgue, J. Amer. chem. Soc. 61, 3244 (1939).

[5]) Analyse vgl. S. 297.

[6]) Die etwa 1%-ige Acetonlösung wurde in Methanol einfließen gelassen.

Tabelle 2

Eigenschaften von Polyacrylnitril und Polymethacrylnitril

	Polyacrylnitril	Polymethacrylnitril
Aussehen	Weiße bis gelbliche, pulverige oder bröckelige Massen	Farblose bis schwach gelbe, glasartig durchsichtige Blöcke Umgefällt: rein weiß, pulverig bis faserig
Mechanisches Verhalten	Pulverisierbar	Hart, nicht spröde, sehr schwer pulverisierbar
Erweichungspunkt	Nicht feststellbar	Etwa 115° C
Zersetzungspunkt	Etwa 350° C	Etwa 200° C
Löslichkeit in konz. H_2SO_4	Unter teilweiser Verseifung	Unter teilweiser Verseifung
Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln	In allen untersuchten organischen Lösungsmitteln unlöslich u. nicht quellbar	Unter Quellung gut löslich in: Aceton, Benzonitril, Methylenchlorid, Cyclohexanon. Hemikolloide sind auch löslich in Tetrahydrofuran, Nitrobenzol, Acetonitril

Tabelle 3

Elementaranalysen von Polymethacrylnitrilen

	Polymerisation von Methacrylnitril bei 60 °C			Nach einmaliger Umfällung von I	Berechnete Werte C_4H_5N + 1 % Benzoylperoxyd
	unter Luft I	unter Stickstoff II	im Hochvakuum III		
C	70,29	70,73	71,0	70,57	71,61
H	7,51	7,52	7,53	7,42	7,43
N	19,49	19,10	20,03	19,62	20,68

Es ist recht schwierig, eine Begründung für die zu niedrigen Kohlenstoff- und Stickstoffwerte anzugeben; deutlich erkennbar ist immerhin, daß die Polymerisation im Hochvakuum ein besseres Produkt liefert. Unser Befund kann auch nur teilweise durch die bei der Polymerisation beobachtete Blausäureabspaltung[1]) erklärt werden.

Dagegen zeigen sorgfältig fraktionierte Polymethacrylnitrile (vgl. den nachfolgenden Abschnitt IV) wesentlich bessere Analysendaten (Tab. 4); doch sind auch hier die Werte für Kohlenstoff und Stickstoff noch zu niedrig.

[1]) Vgl. vorstehende Arbeit.

Tabelle 4

Elementaranalysen von 6 Fraktionen eines Polymethacrylnitrils

Fraktionen	I	II	III	IV	V	VI	Berechnete Werte C_4H_5N
DP osmotisch in Aceton	etwa 20000	4030	1750	690	400	310	
C	71,32	71,25	71,28	71,12	71,41	71,09	71,64
H	7,75	7,48	7,52	7,57	7,52	7,45	7,46
N	20,28	20,32	20,68	20,44	21,48	20,29	20,90

Für Polyvinylchloride fanden Staudinger und Schneiders[1] einen Chlorgehalt, der um etwa 0,5—1 % zu niedrig lag; die Parallele mit Polyacrylnitril und Polymethacrylnitril ist unverkennbar.

IV. Fraktionierung des Polymethacrylnitrils

Polymerhomologe Reihen können durch Variation der Polymerisationsbedingungen erhalten werden[2]. Wesentlich geeigneter zu Untersuchungen sind aber polymerhomologe Produkte, die durch Fraktionierung gewonnen werden. Denn am ehesten bei Fraktionen eines Polymerisates kann man annehmen, daß sie, unabhängig vom Durchschnittspolymerisationsgrad, übereinstimmenden Bau der Molekülketten aufweisen, also polymerhomolog sind.

Für die Fraktionierung erwies sich insbesondere Aceton als geeignetes Lösungsmittel, da es bei der späteren Trocknung der Produkte leicht entfernt werden kann; als Fällungsmittel verwendet man zweckmäßigerweise Methanol oder tiefsiedenden Petroläther. Die Fraktionen wurden aus etwa 1 %-iger Acetonlösung durch Fällung mit Methanol erhalten. Zur Acetonlösung wurde Methanol unter Rühren zutropfen gelassen. Die Fraktionierung wurde nach dem Verfahren von Schulz[3] durchgeführt; jede Fraktion wurde nochmals umgefällt. Dadurch fallen die Produkte in pulvriger bis fasriger Form an und sind leicht zu filtrieren und zu trocknen.

Über die Fraktionen eines Polymethacrylnitrils, die wir bei den weiteren Untersuchungen verwendet haben, orientiert

---

[1] H. Staudinger u. J. Schneiders, Liebigs Ann. Chem. 541, 151 (1939).

[2] Man vgl. z. B. die Polymerisate der Tab. 1, S. 299.

[3] G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) 30, 379 (1935); (B) 46, 137 (1940); J. prakt. Chem. [2] 155, 115 (1940).

die Tab. 5, in der neben den Gewichtsmengen auch die osmotisch bestimmten Durchschnittspolymerisationsgrade und -molekulargewichte, ferner die Limeswerte der spezifischen Viscosität $\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_{c\to 0}$ in Aceton aufgenommen wurden.

Tabelle 5

Fraktionen eines Polymethacrylnitrils, ihre spezifische Viscosität und ihre osmotisch bestimmte Molekülgröße

Produkt	Gewichtsanteil der Fraktionen in % [1]	$\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_{c\to 0}$	DP osmotisch	DM osmotisch
Polymerisat [2], unfraktioniert	100	0,116	2 460	165 000
Fraktion I	20,5	0,350	etwa 20 000	1 340 000
„ II	10,3	0,150	4 030	270 000
„ III	10,2	0,0945	1 750	117 000
„ IV	30,5	0,0451	690	46 000
„ V	20,5	0,0270	400	26 800
„ VI	8,0	0,0210	310	20 800

V. Osmotische Messungen an Polymethacrylnitrilen

Zur Bestimmung der Molekulargewichte der Polymethacrylnitrile wurden osmotische Messungen an Acetonlösungen nach der Methode von G. V. Schulz ausgeführt. Die Auswertung geschah nach der Limes-Methode [3] und der Methode der Volumkorrektur [4]. Beide Methoden ergaben sehr gut übereinstimmende Werte. Auf Grund der umfangreichen Erfahrungen an einer großen Zahl makromolekularer Verbindungen [5] können die erhaltenen Teilchengewichte als Molekulargewichte angesehen werden. Die Messungen sind in der Tab. 6 zusammengestellt. In Abb. 1 ist p/c gegen die Konzentration c aufgetragen; hieraus lassen sich die Grenzwerte von p/c für $c \to 0$ ablesen, die

[1] Unter Berücksichtigung der bei der Fraktionierung eintretenden geringen Verluste.

[2] Produkt VIII der Tab. 1, S. 299.

[3] Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **49**, 60 (1929).

[4] G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) **176**, 317 (1936).

[5] H. Staudinger, Org. Kolloidchemie, Vieweg u. Sohn, 2. Aufl., 1941, S. 140ff.; W. Kern in R. Houwink, Chemie und Technologie der Kunststoffe, Akad. Verl.-Ges. Leipzig, 2. Aufl., 1942, S. 126ff.

Tabelle 6

Osmotische Messungen an Polymethacrylnitrilen in Aceton bei 27° C. Bestimmung der Durchschnittsmolekulargewichte

Produkt[1])	Konz. c in g/Liter	$p \cdot 10^3$	$\frac{p}{c} \cdot 10^3$	Wirkungsvolumen s[2])	DM[3])	DP
Frakt. II	0	—	0,095	—	**259 000**	**3860**
	1,01	0,096	0,095	0,050	273 000	
	1,90	0,183	0,096	0,037	275 000	
	3,94	0,400	0,102	0,025	268 000	
	6,29	0,649	0,103	0,020	273 000	
	8,14	0,885	0,109	0,017	262 000	
	10,14	1,29	0,127	0,015	(229 000)	
				Mittel:	**270 000**	**4030**
Frakt. III	0	—	0,215	—	**114 000**	**1730**
	0,99	0,214	0,216	0,034	118 000	
	1,95	0,428	0,219	0,024	118 000	
	4,09	0,916	0,224	0,017	118 000	
	6,14	1,43	0,233	0,014	116 000	
	8,06	1,91	0,237	0,012	115 000	
	10,09	2,60	0,257	0,011	(108 000)	
				Mittel:	**117 000**	**1750**
Frakt. IV	0	—	0,550	—	**45 000**	**670**
	1,06	0,587	0,554	0,021	45 400	
	2,03	1,12	0,556	0,016	45 800	
	3,97	2,22	0,560	0,011	45 900	
	5,95	3,39	0,570	0,009	45 600	
	8,03	4,57	0,570	0,008	46 200	
	10,05	5,74	0,570	0,007	46 500	
				Mittel:	**46 000**	**690**

[1]) Bezeichnung wie in Tab. 5, S. 303. Es wurden nur die Fraktionen II, III und IV untersucht, weil I zu hochmolekular ist, die gemessenen Effekte also zu klein werden; V und VI sind dagegen zu niedermolekular und zeigen eine störende Diffusion durch die Membranen.

[2]) Auf Grund von Abb. 2 korrigierte Werte. Die s-Werte der Abb. 2 sind nach der Gleichung $s = \frac{1}{c} - \frac{RT}{p \cdot M}$ berechnet, und zwar für Frakt. II mit $M = 273000$, für Frakt. III mit $M = 117500$ und für Frakt. IV mit $M = 46000$.

[3]) Die Durchschnittsmolekulargewichte DM ergeben sich nach der Gleichung $M = \frac{RTc}{p(1 - cs)}$, wobei für s die nach Abb. 2 korrigierten Werte der Spalte 4 von Tab. 6 eingesetzt werden. Die als Mittel angegebenen Durchschnittsmolekulargewichte und Polymerisationsgrade wurden weiterhin zugrunde gelegt.

ebenfalls in die Tab. 6 aufgenommen wurden. Das Wirkungsvolumen s ist in Abb. 2 im logarithmischen Maßstab gegen den

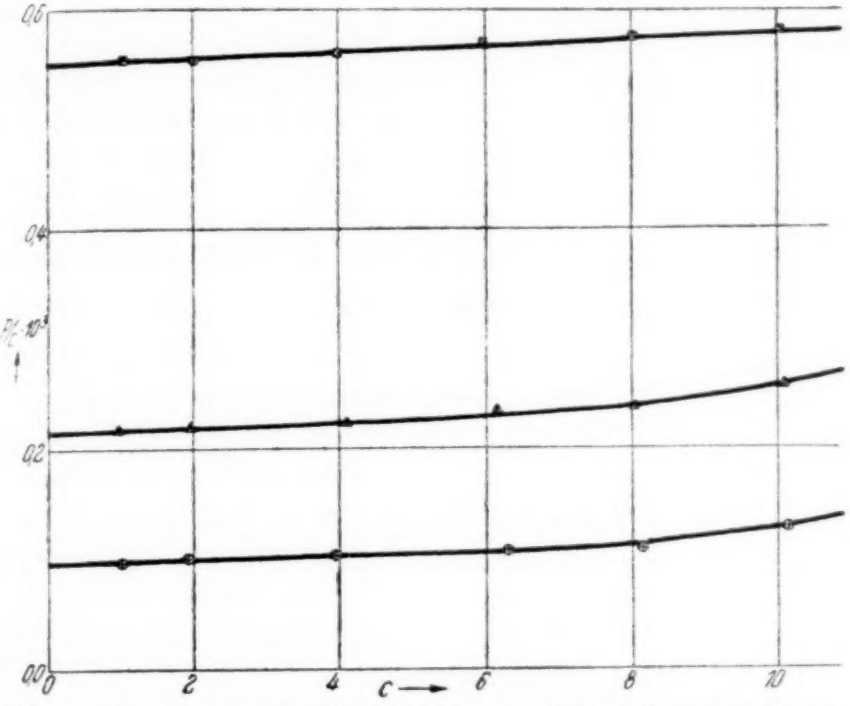


Abb. 1. Der osmotische Druck p/c von 3 Polymethacrylnitrilen in Aceton (27° C) in Abhängigkeit von der Konzentration c in g/Liter. Fraktionen II: ⊕; III: ◬; IV: ⊠.

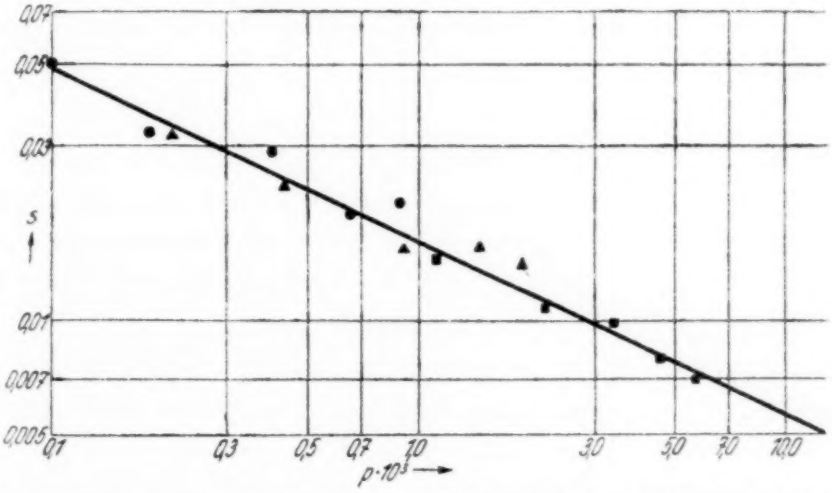


Abb. 2. Der osmotische Druck p in Abhängigkeit von dem spezifischen Wirkungsvolumen s bei 3 Polymethacrylnitrilen. Fraktionen II: •; III: ▲; IV: ■.

osmotischen Druck p aufgetragen. Es zeigt sich, daß die Beziehung [1])

$$p = k \cdot s^{-r}$$

auch bei den polymerhomologen Polymethacrylnitrilen wie bei einer ganzen Reihe von linearmakromolekularen Verbindungen ihre Gültigkeit besitzt. Die Ergebnisse zeigen ferner, daß die Molekulargewichte der Polymethacrylnitrile sehr hoch sein können.

VI. Viscosimetrische Untersuchungen an Polymethacrylnitrilen

a) Spezifische Viscosität und Molekülgröße

Aus viscosimetrischen Messungen an Lösungen der Polymethacrylnitrile konnte ein weiterer Aufschluß über die Größe und Gestalt der Makromoleküle erwartet werden. Gerade der Einfluß der Gestalt der Makromoleküle auf die Viscosität der Lösungen ist durch die Arbeiten von H. Staudinger [2]) recht gut bekannt. Es sei nur an das Glykogen mit kugelförmigen Molekülen, das dem Einsteinschen Viscositätsgesetz gehorcht, und an die Cellulose mit linearen Molekülen, bei der das Staudingersche Viscositätsgesetz gültig ist, erinnert. Bei streng linear gebauten Makromolekülen besitzt die einfache Staudingersche Viscositätsbeziehung einen erheblichen Gültigkeitsbereich. Es hat sich aber gezeigt, daß Polyvinyl- und Polyacrylverbindungen beträchtliche Abweichungen zeigen [3]); der osmotisch bestimmte Polymerisationsgrad wird bedeutend größer gefunden als der Beziehung

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K_m \cdot P \qquad (1)$$

entspricht. Außerdem zeigen die K_m-Werte einen charakteristischen Gang; sie nehmen mit wachsender Molekülgröße ab. Dieses Verhalten zeigen auch die Polymethacrylnitrile. Die K_m-Werte sind in Tab. 7 zusammengestellt.

Wenn auch die Beziehung zwischen Molekülgröße und spezifischer Viscosität nicht linear ist, so können trotzdem Vis-

[1]) Vgl. Anm. 4, S. 303.

[2]) H. Staudinger, Organ. Kolloidchemie, Vieweg u. Sohn, Braunschweig, 2. Aufl., 1941, S. 201 ff.

[3]) H. Staudinger, a. a. O., S. 189 u. 217.

Tabelle 7

K_m-Werte von Polymethacrylnitrilen in Abhängigkeit vom Durchschnittspolymerisationsgrad (Lösungsmittel Aceton; Temp. 20° C)

Produkt[1])	η_{sp}/c	DP (osm.)	K_m
Fraktion II	0,150	4030	$0{,}37 \cdot 10^{-4}$
Fraktion III	0,0945	1750	$0{,}54 \cdot 10^{-4}$
Fraktion IV	0,0451	690	$0{,}65 \cdot 10^{-4}$

cositätsmessungen zu Molekulargewichtsbestimmungen herangezogen werden[2]). Dies geschieht am besten graphisch, indem

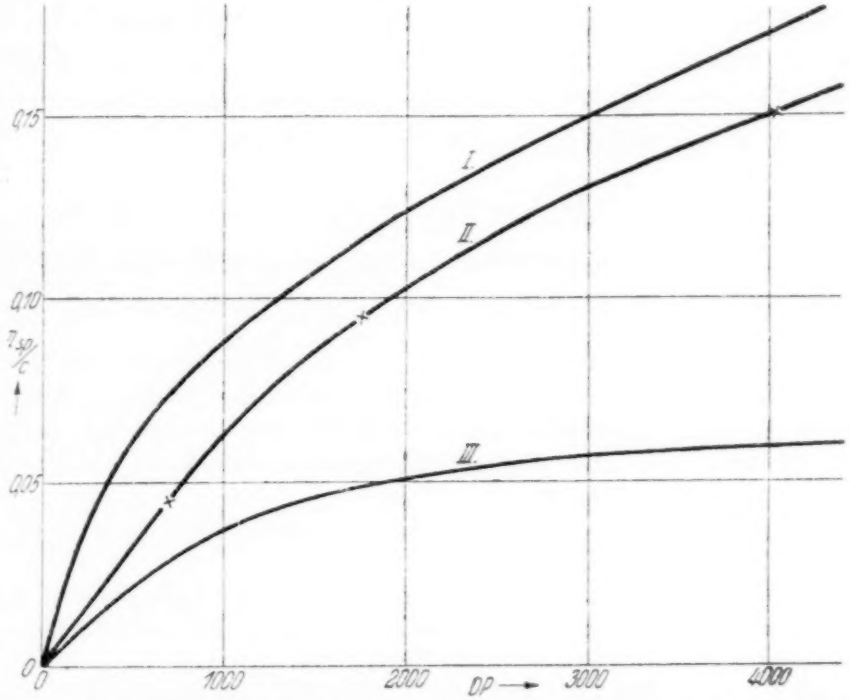


Abb. 3. Die spezifische Viscosität η_{sp}/c in Abhängigkeit vom osmotisch bestimmten Durchschnittspolymerisationsgrad DP für Polyvinylchlorid (I), Polymethacrylnitril (II) und Polymethacrylsäuremethylester (III).

durch einige Meßpunkte die Kurve, die den Zusammenhang zwischen der spezifischen Viscosität η_{sp}/c und dem osmotisch bestimmten Durchschnittspolymerisationsgrad DP wiedergibt, festgelegt wird. So ergeben die Messungen der Tab. 7 die

[1]) Vgl. Tab. 5 und 6.

[2]) H. Staudinger, Organ. Kolloidchemie, Vieweg u. Sohn, Braunschweig, 1941, S. 193f.

Kurve II der Abb. 3. Die Polymerisationsgrade der Fraktionen I, V und VI (Tab. 5, S. 303) wurden mit Hilfe der Kurve II bestimmt[1]). Es ist bemerkenswert, daß die Kurven für Polyvinylchlorid (I)[2]) und Polymethacrylnitril (III) einen recht ähnlichen Verlauf zeigen und daß die Polymethacrylnitrilkurve zwischen denjenigen für Polymethacrylester (III) und Polyvinylchlorid (II)[2]), die ebenfalls in Abb. 3 eingezeichnet wurden, liegt.

Über die Ursache, warum bei den Polymethacrylnitrilen die Staudingersche Viscositätsbeziehung ungültig ist, kann wenig ausgesagt werden. Man kennt heute Polymerisate, bei denen diese Beziehung mindestens für Fraktionen eines Produktes Gültigkeit besitzt, wie z. B. beim Polystyrol[3]), [4]), und wieder andere, bei denen die spezifische Viscosität und die Molekülgröße zwar gleichlaufend sind, von einer linearen Beziehung aber nicht gesprochen werden kann[4]), [5]).

b) Konzentrationsabhängigkeit der Viscosität

Die Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Viscosität wurde an drei Polymethacrylnitrilen in Aceton gemessen[6]) (Tab. 8).

---

[1]) Ebenso die Polymerisationsgrade der Polymerisate der Tab. 1, S. 299; da es sich hier um nichtfraktionierte Polymerisate handelt, die andere Molekülgrößenverteilungen wie Fraktionen aufweisen, sind die DP der Tab. 1 mit einer gewissen Unsicherheit behaftet.

[2]) Vgl. Anm. 2, S. 307.

[3]) H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2332 (1935).

[4]) G. V. Schulz u. A. Dinglinger, J. prakt. Chem. 158, 136 (1941).

[5]) Leider ist eine einwandfreie Auswertung der osmotischen und viscosimetrischen Messungen nach der Gleichung von W. Kuhn, Angew. Chem. 49, 858 (1936), wie sie von R. Houwink, J. prakt. Chem. [2] 157, 15 (1940), an Messungen von H. Staudinger u. H. Warth, J. prakt. Chem. [2] 155, 261 (1940), durchgeführt wurde, nicht möglich, da die Anzahl der osmotischen Messungen (vgl. Tab. 7) zu gering ist. Immerhin ist auch für die Messungen an Polymethacrylnitrilen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen an Polyvinylacetaten, Polyvinylalkoholen, Polyacryl- und Polymethacrylestern der Exponent n der Kuhnschen Gleichung $\frac{\eta_{sp}}{c} = K \cdot M^n$ etwa 0,6, also von derselben Größe, wie er von Houwink für die angegebenen Polymerisate berechnet wurde.

[6]) Die Lösungen der Polymethacrylnitrile sind nicht luftempfindlich; die Messungen können also ohne besondere Vorsichtsmaßregeln ausgeführt werden.

Tabelle 8

Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Viscosität η_{sp}/c_{gm} von drei Polymethacrylnitrilen in Aceton bei 20° C

Fraktion I DP: ca. 20000; $K_{St}=2,9$		Fraktion II DP: 4030; $K_{St}=1,5$		Fraktion IVb DP: 570; $K_{St}=0,65$	
c_{gm} [1]	η_{sp}/c_{gm}	c_{gm}	η_{sp}/c_{gm}	c_{gm}	η_{sp}/c_{gm}
0,0	23,5	0,0	10,0	0,0	2,50
0,017	25,8	0,024	11,0	0,014	2,48
0,045	29,2	0,070	12,9	0,029	2,68
0,081	34,5	0,158	16,7	0,059	2,88
0,131	53,8	0,213	20,8	0,108	3,02
0,181	78,4	0,350	32,8	0,185	3,28
0,302	172,0			0,243	3,55
				0,359	4,09

Sie zeigt einen ähnlichen Verlauf wie bei anderen Polyvinylverbindungen, z. B. bei Polystyrol[2]). Bei relativ niedermolekularen Produkten ist die spezifische Viscosität η_{sp}/c_{gm} über einem großen Konzentrationsbereich annähernd konstant; dagegen erfolgt bei hochmolekularen Produkten schon in sehr verdünnten Lösungen mit zunehmender Konzentration ein starker Anstieg der spezifischen Viscosität. Trägt man den Logarithmus der spezifischen Viscosität gegen die grundmolare Konzentration auf, so erhält man Geraden (Abb. 4). Die Polymethacrylnitrile erfüllen also recht gut die von Bungenberg de Jong, Kruyt und Lens[3]), und von Staudinger und Heuer[4]) aufgefundene Viscositäts-Konzentrations-Beziehung:

$$\log \frac{\eta_{sp}}{c_{gm}} = \log \left(\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}} \right)_{c_{gm} \to 0} + K_{St} \cdot c_{gm} \,. \tag{2}$$

Für die „Steigungskonstanten" K_{St} [5]) fanden Staudinger und Heuer[4]) bei Polystyrolen die Beziehung:

$$K_{St} = K_{MSt} \cdot M + b \,. \tag{3}$$

[1]) c_{gm} = grundmolare Konzentration; $c_{gm} = \frac{c}{G_m}$; G_m = Grundmolgewicht = 67 für Polymethacrylnitril.

[2]) H. Staudinger u. W. Heuer, Z. physik. Chem. (A) 171, 129 (1934).

[3]) Kolloidchem. Beih. 36, 441 (1932).

[4]) Z. physik. Chem. (A) 171, 129 (1934).

[5]) Die Werte für K_{St} und $\left(\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}} \right)_{c_{gm} \to 0}$ sind in die Tab. 8 aufgenommen.

Da die Steigungskonstanten sich sowohl vom Lösungsmittel als auch von der Meßtemperatur als unabhängig erwiesen haben, ergibt ihre Bestimmung die Grundlage für eine besonders vorteilhafte Molekülgrößenbestimmung. Doch ist diese Beziehung bei den Polymethacrylnitrilen nicht erfüllt, wohl aber die folgende (Abb. 5):

$$(4) \qquad K_{St} = K_{MSt} \cdot \left(\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}\right)_{c_{gm} \to 0} + b.$$

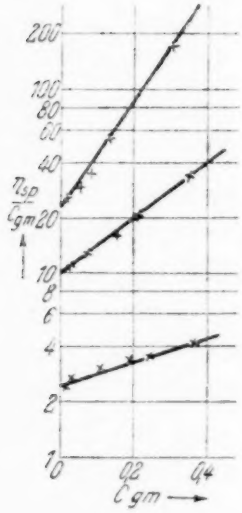


Abb. 4. Spezif. Viscosität η_{sp} / c_{gm} (logarithmisch) in Abhängigkeit von d. grundmolaren Konzentration c_{gm} bei 3 Polymethacrylnitrilen in Aceton (vgl. Tab. 8).

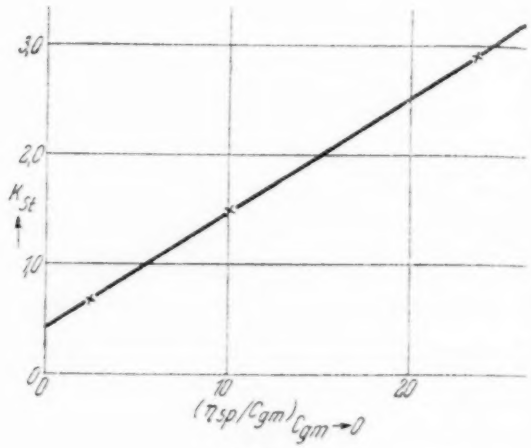


Abb. 5
Abhängigkeit der Steigungskonstanten K_{St} von den Limeswerten der spezif. Viscosität (vgl. Tab. 8) bei Polymethacrylnitrilen in Aceton

Es gelten also für Polystyrole und Polymethacrylnitrile analoge Beziehungen; da für Polymethacrylnitrile keine Proportionalität zwischen der spezifischen Viscosität und dem Molekulargewicht besteht, so kann zwar Gleichung (4) gültig sein, nicht aber gleichzeitig Gleichung (3).

c) Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit der spezifischen Viscosität

Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Viscosität wurde an Cyclohexanonlösungen bei 20 und 60°C bestimmt.

Sie ist, wie auch bei anderen linearen Molekülkolloiden, unabhängig vom Polymerisationsgrad. Staudinger und Heuer[1]) fanden bei Polystyrolen den Quotienten $\frac{\frac{\eta_{sp}}{c}(60^0)}{\frac{\eta_{sp}}{c}(20^0)}$ zu 0,84, Staudinger und Schneiders[2]) für Polyvinylchlorid zu 0,91; bei den Polymethacrylnitrilen ergibt sich als Mittelwert 0,86 (Tab. 9).

Tabelle 9

Temperaturabhängigkeit der spezifischen Viscosität von Polymethacrylnitrilen in Cyclohexanon bei 20 und 60°C

Produkt	DP	$\frac{\eta_{sp}}{c}(20^0)$	$\frac{\eta_{sp}}{c}(60^0)$	$\frac{\frac{\eta_{sp}}{c}(60^0)}{\frac{\eta_{sp}}{c}(20^0)}$
Fraktion I	etwa 20 000	0,519	0,448	0,87
„ II	4 030	0,215	0,181	0,85
„ III	1 750	0,127	0,108	0,86
„ IV	690	0,0618	0,0518	0,84
„ V	400	0,0360	0,0308	0,86
„ VI	310	0,0281	0,0240	0,86

Die Lösungsmittelabhängigkeit der spezifischen Viscosität wurde an Lösungen in Cyclohexanon und Aceton untersucht. Die Lösungen in Cyclohexanon sind höherviscos als in Aceton. Cyclohexanon ist im Sinne Staudingers[3]) ein besseres Lösungsmittel für Polymethacrylnitrile als Aceton. Auch der Quotient der spezifischen Viscositäten für die beiden Lösungsmittel ist nahezu unabhängig vom Polymerisationsgrad (Tab. 10).

VII. Die Verseifung von Polymethacrylnitrilen

Durch Verseifung von Polymethacrylnitrilen werden Polymethacrylsäuren erhalten. Wir hofften, diese Umsetzung unter Bedingungen durchführen zu können, unter denen polymeranaloge

[1]) H. Staudinger u. W. Heuer in „Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Springer, Berlin 1932, S. 174.

[2]) H. Staudinger u. J. Schneiders, Liebigs Ann. Chem. 541, 151 (1939).

[3]) H. Staudinger u. W. Heuer, Z. physik. Chem. (A) 171, 129 (1934).

Tabelle 10

Die spezifische Viscosität von Polymethacrylnitrilen in Cyclohexanon und Aceton bei 20°C

Produkt	DP	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ in Cyclohexanon	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ in Aceton	$\frac{\frac{\eta_{sp}}{c}\text{ (Aceton)}}{\frac{\eta_{sp}}{c}\text{ (Cyclohexanon)}}$
Fraktion I	etwa 20 000	0,519	0,350	0,68
„ II	4 030	0,215	0,150	0,70
„ III	1 750	0,127	0,0945	0,74
„ IV	690	0,0618	0,0451	0,73
„ V	400	0,0360	0,0270	0,75
„ VI	310	0,0281	0,0210	0,75

Produkte entstehen [1]), also Produkte von demselben Durchschnittspolymerisationsgrad, wie ihn das Ausgangsmaterial besitzt. Doch lassen sich die Polymethacrylnitrile nur unter sehr energischen Bedingungen verseifen, wie z. B. mit 40%-iger Natronlauge in der Wärme; man erhält dabei stickstoffhaltige Polymethacrylsäuren, von denen man nicht annehmen kann, daß sie diese Behandlung ohne Abbau überstanden haben.

Die Verseifung der Polymethacrylnitrile mit 40%-iger Natronlauge wurde in der Wärme unter reinem Stickstoff durchgeführt. Das abgespaltene Ammoniak wurde in verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und quantitativ bestimmt. Blockpolymerisate, auch in fein pulverisiertem Zustand, sind schwerer verseifbar als umgefällte Produkte. Der Verseifungsgrad eines umgefällten Polymerisates betrug nach etwa 6-stündiger Einwirkung der 40%-igen, kochenden Natronlauge 67%; doch konnten bei noch längerer Einwirkung Verseifungsgrade bis über 80% erreicht werden. Die Polymethacrylnitrile gehen bei der Verseifung in Lösung; doch hinterbleibt häufig ein Rückstand, der auf Grund von Analysen im wesentlichen aus unverändertem Ausgangsmaterial besteht. Die Verseifungslösungen wurden mit Wasser verdünnt, vom Verseifungsrückstand abgetrennt und mit Säure neutralisiert. Die entstandenen Polymethacrylsäuren können mit Eisessig gefällt werden [2]). Sie sind auch nach ihrer Reinigung noch stickstoffhaltig:

$C_4H_6O_2$	Ber.	C 55,81	H 6,98	N —
	Gef.	„ 52,86	„ 7,56	„ 2,73

[1]) H. Staudinger, Organ. Kolloidchemie, Vieweg u. Sohn, Braunschweig, 2. Auflage 1941, S. 164.

[2]) W. Kern, Biochem. Z. **301**, 338 (1939).

Der Stickstoffgehalt dieser Polymethacrylsäure entspricht einem Gehalt an nicht verseiften Nitrilgruppen von 12,5%. Es ist auch möglich, daß der nicht abgespaltene Stickstoff in anderer Form vorliegt; doch ist die Annahme von nicht verseiften Nitrilgruppen die wahrscheinlichste.

Die Verseifung des Polymethacrylnitrils zu Polymethacrylsäure verläuft wesentlich schwerer als diejenige des Polyacrylnitrils zur Polyacrylsäure[1]). Es besteht eine unverkennbare Analogie zu Polymethacrylester und Polyacrylester. Die Derivate der Polyacrylsäure sind leichter verseifbar als diejenigen der Polymethacrylsäure. Auf Grund der Löslichkeit der beiden Polynitrile könnte man gerade das Gegenteil erwarten.

VIII. Der thermische Abbau von Polymethacrylnitril

Wird ein Methacrylnitrilpolymerisat (DP etwa 800) ohne Luftabschluß trocken erhitzt, so beobachtet man bei etwa 115°C einen deutlichen Erweichungspunkt. Bei weiterem Erwärmen verfärbt sich das ursprünglich hellgelbe Produkt nach tiefrot. Bei etwa 250° treten Dämpfe auf, die sich leicht kondensieren lassen. Es wurde so lange erhitzt, bis der Rückstand verkohlt war. Dabei erhält man etwa 85% monomeres Methacrylnitril[2]). Polymethacrylnitril läßt sich also weitgehend unter Rückbildung des Monomeren depolymerisieren. Das so erhaltene Methacrylnitril ist nach zweimaligem sorgfältigem Fraktionieren rein; es zeigt folgende Analysenwerte:

C_4H_5N	Ber.	C 71,64	H 7,46	N 20,90
	Gef.	„ 71,62	„ 7,61	„ 20,63

und polymerisiert in gleicher Weise wie reines Methacrylnitril[3]).

Mit dieser weitgehenden Depolymerisation zum Monomeren steht das Polymethacrylnitril in Parallele zum Polymethacrylsäuremethylester und in ausgesprochenem Gegensatz zum Poly-

[1]) Vgl. die vorstehende Arbeit.

[2]) Ein deutlicher Geruch nach aliphatischem Amin ist außerdem wahrnehmbar.

[3]) Nicht sorgfältig fraktioniertes Methacrylnitril, das durch Zersetzung von Polymethacrylnitril erhalten wird, liefert manchmal unlösliche, begrenzt quellbare Polymerisate. Man vgl. entsprechende Angaben beim Polymethacrylester von H. Staudinger u. H. Warth, J. prakt. Chem. [2] **155**, 261 (1940).

acrylnitril, das bei der thermischen Spaltung keine Spur des Monomeren liefert. Polymethacrylsäurederivate verhalten sich also nicht nur bei der Verseifung, sondern auch bei der thermischen Zersetzung ähnlich und stark abweichend von den entsprechenden Polyacrylsäurederivaten. Der α-ständigen Methylgruppe kommt also für das chemische Verhalten entscheidende Bedeutung zu.

Diese und die vorstehende Arbeit wurden in den Chemischen Laboratorien der Universitäten Freiburg i. Br. und Frankfurt a. M. ausgeführt. Herrn Prof. Staudinger, der die Arbeit während der Einberufung des einen von uns (W.K.) zum Heeresdienst leitete, sind wir zu besonderem Dank verpflichtet. Dem Reichsamt für Wirtschaftsausbau, dem Werke Höchst der I. G. Farbenindustrie A.-G. und der Röhm und Haas-Ges. Darmstadt, die uns durch Mittel und Ausgangsmaterialien unterstützten, danken wir ergebenst, ebenso der Justus Liebig-Ges. zur Förderung des chemischen Unterrichts, die ein Stipendium an H. F. gewährte.

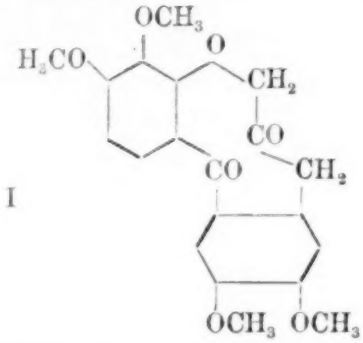
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Reduktionsprodukte des Tetramethyl-hämatoxylons

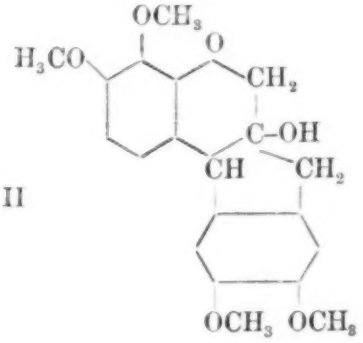
Von **P. Pfeiffer** und **W. Christeleit**

(Eingegangen am 1. Mai 1942)

Vor einiger Zeit haben P. Pfeiffer und seine Mitarbeiter[1]) systematische Versuche über die Reduktion des vollsynthetisch zugänglichen Tetramethyl-hämatoxylons (I) ausgeführt[2]) in der



I



II

Hoffnung, so zum methylierten Hämatoxyl in (II) zu gelangen. Dieses Ziel wurde aber nicht erreicht. Zwar wurden bei diesen Versuchen mehrere gut definierte Reduktionsprodukte erhalten, unter anderem zwei isomere Tetramethyl-hämatoxyline, die wir als allo- und iso-Verbindung bezeichnet haben, das Tetramethyl-hämatoxylin selbst ließ sich aber aus dem Reduktionsgemisch nicht isolieren. Wir haben daher die Versuche erneut aufgenommen und die Reduktionsgemische statt sie zu fraktionieren, chromatographiert, da so am ehesten Gewähr gegeben war, daß keine Substanz übersehen wurde.

[1]) J. prakt. Chem. [2] **150**, 199 (1928).

[2]) P. Pfeiffer, E. Haack u. J. Willems, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 291 (1928).

Hierüber soll zunächst berichtet werden. Dann folgen Angaben über das etwas eingehender untersuchte Tetramethyl-allo-hämatoxylin; schließlich geben wir noch einen Beitrag zur Charakterisierung des Tetramethyl-hämatoxylins.

I. Reduktion des Tetramethyl-hämatoxylons

Besonders eingehend haben wir das Reduktionsgemisch untersucht, welches beim Behandeln des Tetramethyl-hämatoxylons mit Natriumamalgam und Essigsäure entsteht. Die Reduktion selbst wurde nach den Angaben auf S. 210 des J. prakt. Chem. [2] **150** (1928) ausgeführt. Die erste Aufteilung des Gemisches geschah durch Erwärmen mit 2 n-Natronlauge. Der in Alkali gelöste Anteil wurde mit Säure wieder ausgefällt.

Als Adsorptionsmittel diente aktiviertes Aluminiumoxyd, welches aus technischem Aluminiumhydroxyd (Merck 1089) durch Erhitzen auf 300° (unter häufigem Umrühren), bis kein Wasser mehr entwich, erhalten wurde. Das Reduktionsgemisch kam in Form einer Benzollösung in Anwendung. Bei einem Ansatz von 20 g Tetramethyl-hämatoxylon hatte unsere Adsorptionssäule eine Länge von etwa 40 cm und eine Dicke von etwa 3 cm. Entwickelt wurde mit 1,5 Liter Benzol, wobei das Produkt (vgl. weiter unten) größtenteils ins Filtrat überging und nur ein geringer Anteil in den untersten Zonen verblieb. Die einzelnen Zonen wurden unter der Quarzlampe markiert, dann wurde die Röhre zonenweise entleert und die in den einzelnen Zonen adsorbierte Substanz mit warmem Äthylalkohol eluiert.

Wie man aus den einzelnen Tabellen ersieht, sind die meisten Zonen sowohl im gewöhnlichen Licht wie im Uviollicht farbig. Diese Farben werden im wesentlichen durch geringe Verunreinigungen bedingt, da die reinen Reduktionsprodukte sämtlich farblos sind und auch im Uviollicht keine Fluorescenz zeigen[1]).

Zur Identifizierung wurden die eluierten Produkte umkrystallisiert und dann nach Aussehen, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt genau mit den bereits bekannten Reduk-

[1]) Ausgeschlossen ist nicht, daß auch das eine oder andere Reduktionsprodukt eine fluorescierende Adsorptionsverbindung gibt.

tionsprodukten des Tetramethyl-hämatoxylons verglichen. Es zeigte sich so, daß in den in Alkali nicht gelösten Anteilen drei Reduktionsprodukte vorhanden waren.

a) Chromatographie des in Alkali nicht gelösten Anteils

Zonen-Nr.	Zonenlänge in cm	Sichtbare Farbe	Farbe im Uviollicht	Schmp. d. eluiert. Produkte	Natur d. eluiert. Produkte
1	0,5	grünst.-oliv	schokoladenfarben	—	sehr unreines Onol
2	0,7	gelbgrün	grauviolett	184—188°	Onol
3	1,8	olivgrün	gelb	184—189	„
4	2	bräunl.-oliv	grüngelb	169—189	„
5	4	dunkeloliv	dunkeloliv	175—193	Isokörper (unrein)
6	2	braun	grauoliv	194—197	Isokörper
7	0,5	hellbraun	violett	194—197	„
8	1	farblos	braun	138—142	Allokörper (unrein)
9	2	„	farblos	138—151	Allokörper
10	2,5	„	intensiv violett	149—151	„

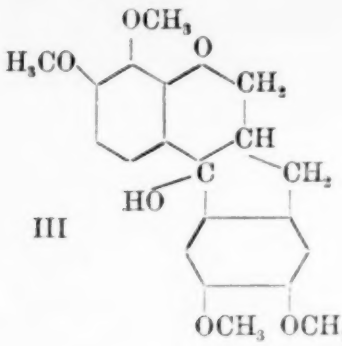
1. Tetramethyl-hämatoxylonol, $C_{20}H_{22}O_7$. Die Verbindung bildet farblose Krystalle vom Schmp. 188° und gibt mit konz. Schwefelsäure eine rotviolette Halochromie mit blauem Ablauf. Sie entsteht aus dem Tetramethyl-hämatoxylon durch Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen, wobei die zwischen den beiden Benzolkernen befindliche CO-Gruppe zur sekundären Alkoholgruppe reduziert wird. Über ihre Konstitution vgl. J. prakt. Chem. [2] **250**, 203 (1938).

2. Tetramethyl-iso-hämatoxylin, $C_{20}H_{22}O_6$. Die Verbindung krystallisiert in farblosen Nadeln vom Schmp. 196°, die sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe lösen. Beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd geht sie in eine isomere Verbindung (β-Form) vom Schmp. 163° über, die mit der ersteren (α-Form) cis-trans-isomer ist. Wahrscheinlich kommt den beiden Isokörpern die Formel III zu, doch ist die Formel IV nicht ausgeschlossen. Näheres vgl. J. prakt. Chem. [2] **150**, 211 (1938).

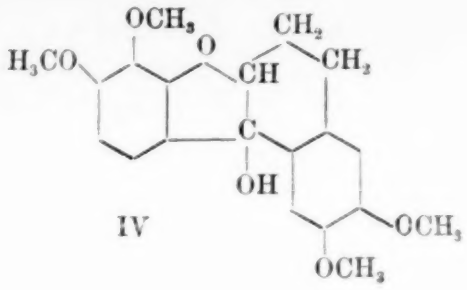
Kontrollanalyse der α-Form.

5,352 mg Subst.: 13,165 mg CO_2, 2,980 mg H_2O.

$C_{20}H_{22}O_6$ Ber. C 67,01 H 6,19 Gef. C 67,09 H 6,23

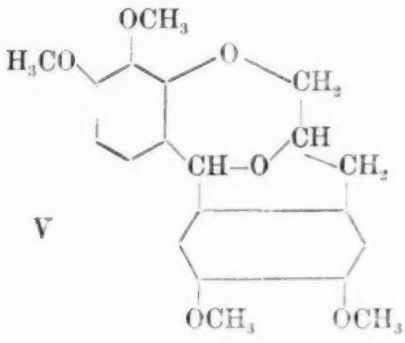


III

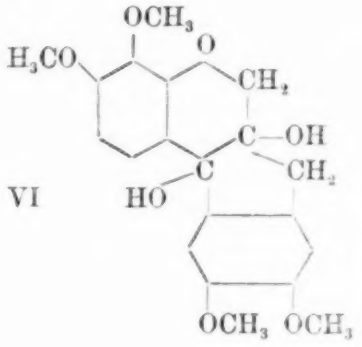


IV

3. Tetramethyl-allo-hämatoxylin, $C_{20}H_{22}O_6$. Die Verbindung bildet farblose, große Krystalle vom Schmp. 150°, die sich in konz. Schwefelsäure blutrot lösen. Nach den Darlegungen auf S. 213 im J. prakt. Chem. [2] **150** (1938) kommt der allo-Verbindung die Konstitutionsformel V zu; sie besitzt also keinen aktiven Wasserstoff. Sie läßt sich leicht zu einer isomeren Verbindung vom Schmp. 165—166° isomerisieren; hierüber wird weiter unten näher berichtet.



V



VI

b) Chromatographie des in Alkali gelösten und wieder ausgefällten Anteils

Zonen-Nr.	Zonenlänge in cm	Sichtbare Farbe	Farbe im Uviollicht	Schmp. der eluierten Produkte	Natur der eluierten Produkte
1	0,5	rotbraun	braun	—	Onol unrein
2	1,5	oliv	violett	etwa 185°	Onol
3	10	hellbraun	gelb	„ 185	„
4	6	rotbraun	gelb-violett	187—195	Isokörper
5	5	farblos	schwach violett	148—153	Allokörper
6	5	„	violett	—	Allokörper (Spuren)
7	5	„	leer	—	Allokörper (Spuren)

Wir treffen also wieder auf die gleichen Verbindungen, die schon unter a) besprochen worden sind. Während aber unter den in Alkali nicht gelösten Reduktionsprodukten der allo-Körper dominiert, ist der Hauptbestandteil der in Alkali gelösten Verbindungen bei weitem das „Onol"; Iso- und Allokörper sind hier nur in geringen Mengen vorhanden.

Bei der Reduktion des Tetramethyl-hämatoxylons mit Natriumamalgam im sauren Medium entstehen also insgesamt drei Verbindungen, von denen zwei, der Iso- und der Allokörper isomer mit Tetramethyl-hämatoxylin sind. Der Isokörper war bei diesem Reduktionsverfahren früher nicht aufgefunden worden.

Um nun ganz sicher zu sein, daß das von uns gesuchte Tetramethyl-hämatoxylin beim Chromatographieren nicht übersehen worden war, haben wir noch die Adsorbierbarkeit dieser Verbindung untersucht und dabei gefunden, daß sie weniger gut adsorbiert wird als der Onolkörper, aber besser als der Isokörper und weit besser als der Allokörper, so daß sie in einer Zone zwischen der untersten Onolzone und der obersten Isozone vorhanden sein mußte, falls sie überhaupt bei der Reduktion entstanden war. Eine solche Zone existiert aber nicht. Sie trat auch nicht auf, als die in den aufeinanderstoßenden Zonen 4 und 5 des nicht in Alkali gelösten Anteils enthaltenen Onol- und Isomengen vereinigt und erneut chromatographiert worden. Tetramethyl-hämatoxylin wird also bei der Reduktion des Tetramethyl-hämatoxylons mit Natriumamalgam und Essigsäure überhaupt nicht gebildet.

Wir haben im Anschluß an diese Versuche noch einige weitere Reduktionen mit dem Keton durchgeführt und die Reduktionsprodukte jedesmal chromatographisch aufgearbeitet, ohne daß aber das gesuchte Ziel erreicht wurde. So ergab die Reduktion des Ketons mit Zinkstaub und Essigsäure im wesentlichen nur die folgenden schon im J. prakt. Chem. [2] 150, 202 (1938) angeführten drei Produkte:

1. den Onol-Körper $C_{20}H_{22}O_7$;
2. das Tetramethyl-μ'-oxy-hämatoxylin, $C_{20}H_{22}O_7$ (Konstitutionsformel VI);
3. eine pinakonartig gebaute Substanz $(C_{20}H_{21}O_7)_2$.

Außerdem trat noch in geringer Menge eine relativ schwer adsorbierbare Substanz vom Schmp. 150—157° auf, die sich in konz. Schwefelsäure zunächst mit roter Farbe löste, die aber allmählich in rein Gelb überging. Sie wurde nicht näher untersucht.

II. Tetramethyl-allo-hämatoxylin

Das bei der Reduktion des Tetramethyl-hämatoxylons entstehende Tetramethyl-allo-hämatoxylin vom Schmp. 150° (Konstitutionsformel V) isomerisiert sich beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd, wie schon früher mitgeteilt wurde, zu einer Verbindung vom Schmp. 166°. Wir haben die beiden isomeren Allokörper bisher als β-Verbindung (Schmp. 150°) und α-Verbindung (Schmp. 166°) unterschieden. Nachdem sich aber herausgestellt hat, daß sich die beiden Verbindungen in ihrer Konstitution wesentlich unterscheiden, wollen wir das primäre Reduktionsprodukt als Allokörper I, die isomere Form als Alllokörper II bezeichnen.

Zum gleichen Allokörper II kamen wir nun, als wir die Halochromieerscheinungen des Allokörpers I näher untersuchten. Zwar konnten wir aus der blutroten Lösung des Allokörpers I in konz. Schwefelsäure kein einheitliches Produkt isolieren. Als wir aber seine intensiv rote Lösung in mit Eisessig versetzter 70%-iger Überchlorsäure mit Eiswasser verdünnten, erhielten wir einen fast farblosen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisieren aus Anisol bei 166° schmolz und in jeder Beziehung identisch mit dem obigen Allokörper II war. Wird der Allokörper II aus Äthylalkohol umkrystallisiert, so sinkt der Schmelzpunkt auf etwa 140°; es bildet sich dann ein Alkohol-Additionsprodukt, das beim Umkrystallisieren aus Anisol den Alkoholgehalt wieder verliert [1].

Analyse des nach der 2. Methode erhaltenen Allokörpers II
5,099 mg Subst.: 12,485 mg CO_2, 2,780 mg H_2O.

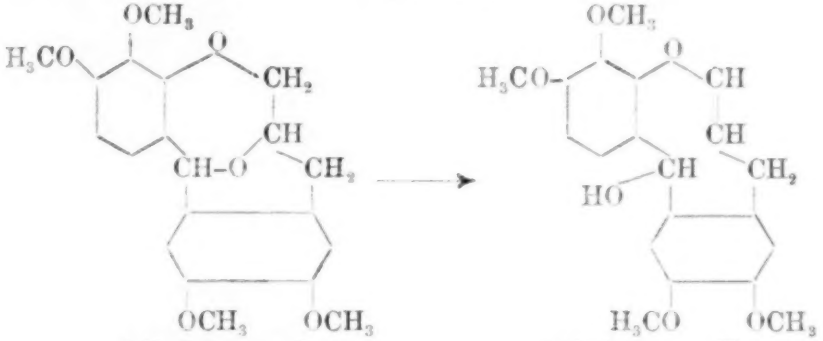
$C_{20}H_{22}O_6$ Ber. C 67,01 H 6,19 Gef. C 66,78 H 6,10

Außer durch ihre Schmelzpunkte unterscheiden sich die beiden Allokörper ganz charakteristisch durch die Art ihrer Halochromie und durch ihr Verhalten gegen Kaliumpermanganat.

[1] Vgl. hierzu J. prakt. Chemie [2] **150**, 242 (1938).

Während sich der Allokörper I in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe und violettem Ablauf löst, gibt der Allokörper II eine bordeauxrote Lösung mit schwach rotem Ablauf[1]). Gegen Kaliumpermanganat in Pyridinlösung[2]) ist der Allokörper I entsprechend der aufgestellten Konstitutionsformel V durchaus stabil; im Gegensatz dazu verschwindet die violette Permanganatfarbe auf Zusatz von Allokörper II in wenigen Minuten.

Der Allokörper II muß also eine Äthylenlücke enthalten, so daß wir das folgende Umlagerungsschema aufstellen können:



Allokörper I — Allokörper II

Die Lage der Doppelbindung in der Formel des Allokörpers II bleibt aber noch unbestimmt.

Eigenartig verlief die Acetylierung des Allokörpers II mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Das Reaktionsprodukt bildete nach dem Umkrystallisieren aus Propylalkohol farblose, sehr gut ausgebildete, prismatische Krystalle vom Schmp. 181 bis 185°, deren Halochromie in konz. Schwefelsäure völlig identisch mit der des Allokörpers I war. Die Analyse zweier Proben dieser Substanz stimmen gut auf die Formel $C_{22}H_{26}O_7$.

4,713, 5,573 mg Subst.: 11,395, 13,475 mg CO_2, 2,740, 3,200 mg H_2O.

$C_{22}H_{26}O_7$	Ber. C 65,67	H 6,52
	Gef. „ 65,93, 65,97	„ 6,50, 6,42

Danach ist also der Allokörper II beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid nicht nur acetyliert, sondern gleichzeitig

[1]) Es ist also die entsprechende Angabe im J. prakt. Chem. [2] 150, 242 (1938) zu korrigieren.

[2]) Bei diesen Versuchen wurde eine geringe Menge der zu prüfenden Substanz in Pyridin gelöst; dann wurde ein Tropfen einer 1%-igen wäßrigen $KMnO_4$-Lösung hinzugegeben, die auf 100 ccm wenige Tropfen H_2SO_4 enthielt.

auch hydriert worden, indem zwei Wasserstoffatome aufgenommen worden sind. Diese Wasserstoffatome haben die Äthylenlücke des Allokörpers II reduziert, wie einwandfrei daraus hervorgeht, daß das Acetylierungsprodukt gegen Permanganat stabil ist. Dem angewandten Essigsäureanhydrid muß also eine reduzierende Substanz (Acetaldehyd?) beigemischt gewesen sein.

III. Charakterisierung des Tetramethyl-hämatoxylins

Zur Charakterisierung des Tetramethyl-hämatoxylins eignet sich besonders gut sein Phenylcarbaminsäureester. Zu seiner Darstellung löst man die Verbindung in einem Überschuß von Phenylisocyanat, erhitzt die Lösung $^1/_2$ Stunde lang auf 100°, gibt Äther hinzu, filtriert den farblosen Niederschlag ab und fällt ihn aus seiner Lösung in Essigester mit Petroläther vorsichtig wieder aus. Gut ausgebildete, farblose, kleine Kryställchen vom Schmp. 203,5—206,5°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist zunächst ganz schwach hellrot gefärbt; innerhalb einer Minute ist aber die Farbe der Lösung nach Orangegelb umgeschlagen und dann von der Farbe einer H_2SO_4-Lösung des Tetramethyl-hämatoxylins nicht mehr zu unterscheiden.

5,236 mg Subst.: 13,050 mg CO_2, 2,650 mg H_2O.

$C_{27}H_{27}O_7N$ Ber. C 67,92 H 5,71 Gef. C 67,97 H 5,66.

Register

für Journal für praktische Chemie

Neue Folge, Band 159 und 160

Autorenregister

Alfthan, V. s. N. J. Toivonen.
Anschütz, Ludwig u. Alfred Mayer, Zum Isomerieproblem der Disalicylide. Nachprüfung der Angaben über Zusammensetzung und Molekulargewicht des β-Disalicylides **159**, 343.
Anschütz, Ludwig u. Robert Neher, Zum Isomerieproblem der Disalicylide. Über das Disalicylsäure-anhydrid und seine Umwandlung in α- und β-Disalicylid **159**, 264.

Bácskai, G. s. Á. v. Kiss.
Berger, G. s. H. Staudinger.
Blaschke, F. s. G. V. Schulz.
Böök, L. H. s. N. J. Toivonen.
Bredée, H. L., Über die Berechnung des Grenzwertes $\lim_{c \to 0} (\eta_{sp}/c)$ **159**, 146.
Brenneisen, Erich s. Werner Kern.

Christeleit, W. s. P. Pfeiffer.
Csokán, P. s. Á. v. Kiss.

Dilthey, W. u. W. Schneider-Windmüller, Reaktionsträge Carbonylgruppen **159**, 273.

Eder, K. s. H. Staudinger.
Eitel, A., Die elektrometrische Titration der Carbonylgruppe **159**, 292.
Erich, M. I. s. N. J. Toivonen.
v. Euler, Hans u. Suzanne v. Kispéczy, Über Kondensationen des Naphthohydrochinons mit Formaldehyd und mit Xylenolalkohol **160**, 195.
v. Euler, Hans u. Holger Nyström, Zur Kenntnis der Phenoplaste und Aminoplaste. Phenolalkohole und ihre Reaktion mit Aminen **159**, 121.

Fernow, Helmut s. Werner Kern.
Fischer, Kl. s. H. Staudinger.
Fleischmann, F. s. E. Franz.
Franz, E., K. Riederle, F. Fleischmann u. W. Winkler, Zur Gewinnung synthetischer Fasern aus Proteinen und proteinähnlichen Körpern, I. Einbau von Brücken in Eiweißfasern **160**, 133.

Heino, E. K. s. N. J. Toivonen.
Hückel, Walter u. Kurt Kümmerle, Die Oxydation des trans-Δ_3-Menthens **160**, 74.
Hultzsch, Kurt, Studien auf dem Gebiete der Phenolformaldehydharze. Ein weiterer Beitrag über Chinonmethide als Zwischenprodukte beim Härtungsvorgang **159**, 155. — Studien auf dem Gebiete der Phenolformaldehydharze. Der Einfluß von Substituenten auf die Polymerisation von o-Chinonmethiden **159**, 180.

Husemann, E. u. O. H. Weber, Der Carboxylgehalt von Faser- und Holzcellulosen **159**, 334.

Jaensch, E. s. P. Pfeiffer.
Jensen, K. A., Darstellung von 4,4-Dialkylthiosemicarbaziden **159**, 189.
Jirgensons, Br., Molekulargewichtsbestimmungen an Abbauprodukten der Proteine durch Fällungstitration **159**, 303. — Über die Bestimmung von Molekulargewicht und Teilchenform einiger Abbauprodukte der Gelatine durch Fällungstitration **160**, 21. — Molekulargewichtsbestimmungen an Abbauprodukten des Edestins durch Fällungstitration **160**, 45. — Zur Viscosität und Molekülabbau der Proteine **160**, 120.
Jörder, H. s. H. Staudinger.

Kern, Werner u. Erich Brenneisen, Über heteropolare Molekülkolloide. Polymere Amine als Modelle des Eiweißes **159**, 193. — Über heteropolare Molekülkolloide. Untersuchungen an Salzen polymerer Amine und an Polyäthyleniminen **159**, 219.
Kern, Werner und Helmut Fernow, Über die Polymerisation des Acrylnitrils und Polyacrylnitril **160**, 281. — Über die Polymerisation des Methacrylnitrils und Polymethacrylnitril **160**, 296.
v. Kispéczy, Suzanne s. Hans v. Euler.
v. Kiss, A., G. Bácskai u. P. Csokán, Zur Lichtabsorption der polycyclischen Komplexverbindungen. 2. Kuprikomplexe der Aldiminreihe **160**, 1.
Kümmerle, Kurt s. Walter Hückel.
Kuroyanagi, Sodiu s. Ochiai, Eiji.

Machek, Guido u. Hilde Haas, Zur Kenntnis der Dioxydiphenylsulfone **160**, 41.
Mauthner, F., Die Synthese des Primverins, des Hauptglucosids des gebräuchlichen Himmelschlüssels (Primula officinalis) **159**, 36. — Die Synthese der Glucoside des Resacetophenons **160**, 33. — Über die Wanderung der Acylgruppe beim Orcin **160**, 38.
Mayer, Alfred s. Ludwig Anschütz.
Müller, Arno, Über die p-Dimethylaminobenzalverbindungen von 4,6-Dinitro-1,3-dimethyl-5-tertiär-2-acetyl-benzol-(Moschus-Keton) und 1,3-Dimethyl-5-tertiär-2-acetyl-benzol **159**, 139.

Neher, Robert s. Ludwig Anschütz.

Ochiai, Eiji u. Sodiu Kuroyanagi, Molekülverbindungen von Harnstoffderivaten **159**, 1.
Offermann, W. s. P. Pfeiffer.

Pfeiffer, P. u. W. Christeleit, Reduktionsprodukte des Tetramethylhämatoxylons **160**, 515.
Pfeiffer, P. u. E. Jaensch, Konstitution der Autoxydationsprodukte von Indandion-anilen **159**, 241.
Pfeiffer, P., W. Offermann u. H. Werner, Innere Komplexsalze aus α-Aminosäureestern **159**, 313.
Pfeiffer, P. u. H. H. Roos, Autoxydationserscheinungen bei Anilen der Indandionreihe, II **159**, 13.
Pfeiffer, P. u. H. Simons, Synthese des 2-Methoxy-μ-aminochromindans **160**, 83.

Riederle, K. s. F. Franz.
Roos, H. H. s. P. Pfeiffer.

Schneider-Windmüller, W. s. W. Dilthey.
Schulz, G. V., Bemerkungen zu einer Arbeit über osmotische Molekulargewichtsbestimmungen an Acetylcellulosen von Lachs u. Grossmann **159**, 130.
Schulz, G. V. u. F. Blaschke, Bemerkungen zu der Arbeit: Über

die Berechnung des Grenzwertes $\lim_{c \to 0} (\eta_{sp}/c)$ von H. L. Bredée **159**, 153.

Simons, H. s. P. Pfeiffer.

Staudinger, H., Kolloidik und makromolekulare Chemie. 303. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen **160**, 245.

Staudinger, H., G. Berger u. Kl. Fischer, Über die Polyisobutylene. 292. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen **160**, 95.

Staudinger, H. u. H. Jörder, Viscositätsmessungen an Estern mit unverzweigten Ketten. 296. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen **160**, 166. — Über die Bestimmung der Kettenlänge von Polyamiden. 297. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen **160**, 176.

Staudinger, H. u. K. Eder, Molekulargewichtsbestimmungen und Viscositätsuntersuchungen an abgebauten Cellulosetriacetaten **159**, 39.

Staudinger, Magda, Der fibrilläre Bau natürlicher und künstlicher Cellulosefasern. 299. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen **160**, 203.

Toivonen, N. J., V. Alfthan, L. H. Böök, M. I. Erich u. E. K. Heino, Zur Chemie der synthetischen Diterpene, I. Dimerisation der Fenchene mit Tonkatalysatoren: β-Difenchen **159**, 70.

Vinkler, Elemér, Über das (Anti-phenyl)-phenyl-thiomethylketoxim. Ein Versuch zur Synthese von Benzo-meta-thiazin-Abkömmlingen **159**, 115.

Waldi, Dieter s. Georg Wittig.

Weber, O. H. s. E. Husemann.

Werner, H. s. P. Pfeiffer.

Winkler, W. s. E. Franz.

Wittig, Georg u. Dieter Waldi, Über eine vereinfachte Darstellung von Rubren **160**, 242.

Wöhlisch, Edgar, Die kautschukartige Elastizität, ihr Wesen und ihre biologische Bedeutung **160**, 217.

Sachregister

Aceton (Absolute Viscosität) (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 172.

Acetylcellulosen (Bemerkungen zu einer Arbeit über osmotische Molekulargewichtsbestimmungen an . . . von Lachs u. Grossmann) (G. V. Schulz) **159**, 130.

Acrylnitril (Über das Auftreten von Blausäure bei der durch Benzoylperoxyd katalysierten Polymerisation von . . .) (W. Kern u. H. Fernow) **160**, 287.

Acylgruppe (Über die Wanderung der . . . beim Orcin) (F. Mauthner) **160**, 38.

Amine, polymere, als Modelle des Eiweißes (W. Kern u. E. Brenneisen) **159**, 193.

Amine, polymere (Untersuchungen an Salzen . . .) (W. Kern u. E. Brenneisen) **159**, 219.

Aminoessigsäure (A. v. Kiss u. Mitarb.) **160**, 4.

Amino-α-fenchan (N. J. Toivonen u. Mitarb.) **159**, 109.

Amino-2-α-fenchan (N. J. Toivonen u. Mitarb.) **159**, 110.

Amino - α - fenchan - hydrochlorid (Trockendestillation des . . .) (N. J. Toivonen u. Mitarb.) **159**, 110.

Amino-2-β-fenchan (N. J. Toivonen u. Mitarb.) **159**, 105, 109.

Aminoplaste (Zur Kenntnis der Phenoplaste und . . .) (H. v. Euler u. H. Nyström) **159**, 121.

α-Aminosäureester (Innere Komplexsalze aus . . .) (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **159**, 313.

Anisal - p - oxydesoxybenzoin (W. Dilthey u. W. Schneider-Windmüller) **159**, 290.

1-(p-Anisyl)-2,3,5-triphenyl-1,5-dioxo-pentan (W. Dilthey u. W. Schneider-Windmüller) **159**, 284.

(Anti-phenyl) - phenyl - thio-methylketoxim (E. Vinkler) **159**, 115, 118.

Äthylendiaminkupfer (Á. v. Kiss u. Mitarb.) **160**, 8.

Äthylendiiminmonohydrat (Á. v. Kiss u. Mitarb.) **160**, 4.

Äthylenimin (Katalysatoren und Inhibitoren der Polymerisation des . . .) (W. Kern u. E. Brenneisen) **159**, 204.

Äthylenimin (Polymerisation von . . .) (W. Kern u. E. Brenneisen) **159**, 197.

Äthylenimin (Der zeitliche Verlauf der Polymerisation von . . .) (W. Kern u. E. Brenneisen) **159**, 207.

Autoxydationserscheinungen bei Anilen der Indandionreihe) (P. Pfeiffer u. H. H. Roos) **159**, 13.

Benzal - p - methoxydesoxybenzoin (W. Dilthey u. W. Schneider-Windmüller) **159**, 288.

Benzal - p - oxydesoxybenzoin (W. Dilthey u. W. Schneider-Windmüller) **159**, 287.

Benzilsäureanilid (P. Pfeiffer u. E. Jaensch) **159**, 263.

Benzol (Absolute Viscosität) (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 172.

Benzo-meta-thiazin - Abkömmlinge (E. Vinkler) **159**, 115.

2,4-Benzophenondicarbonsäure (P. Pfeiffer u. H. H. Roos) **159**, 23.

Benzyl - p - oxydesoxybenzoin (W. Dilthey u. W. Schneider-Windmüller) **159**, 288.

Bestimmung von Molekulargewicht und Teilchenform einiger Abbauprodukte der Gelatine durch Fällungstitration (Br. Jirgensons) **160**, 21.

Blausäure (Über das Auftreten von . . .) (W. Kern u. H. Fernow) **160**, 287.
Blausäure (Die Mischpolymerisation von . . . mit Vinylverbindungen) (W. Kern u. H. Fernow) **160**, 290.
ω-Bromundecylbutylamid (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 193.
ω-Bromundecylmyristylamid (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 193.
ω-Butylaminoundecylbutylamid (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 193.
ω-Butylaminoundecylmyristylamid (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 193.
p-tert.-Butylphenol-dialkohol (K. Hultzsch) **159**, 186.

Carbonylgruppe (Die elektrometrische Titration) (A. Eitel) **159**, 292.
Carbonylgruppen, reaktionsträge (W. Dilthey u. W. Schneider-Windmüller) **159**, 273.
Cellulosefasern (Der fibrilläre Bau natürlicher und künstlicher . . .) (M. Staudinger) **160**, 203.
Cellulosetriacetate (Molekulargewichtsbestimmungen und Viscositätsuntersuchungen an abgebauten . . .) (H. Staudinger u. K. Eder) **159**, 39.
Chinonmethide (Ein weiterer Beitrag über . . . als Zwischenprodukt beim Härtungsvorgang (K. Hultzsch) **159**, 155.
o-Chinonmethide (Der Einfluß von Substituenten auf die Polymerisation von . . .) (K. Hultzsch) **159**, 180.
3-Chlormethyl-5-tert.-butyl-2-chinonmethid (trimeres) (K. Hultzsch) **159**, 187.
3-Chlormethyl-5-diisobutyl-2-chinonmethid (polymeres) (K. Hultzsch) **159**, 187.

Decandioldipalmitat (Viscositätsmessung) (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 169, 172.
2,2′-Diacetoxydiphenylsulfon (G. Machek u. H. Haas) **160**, 57.
2,3′-Diacetoxydiphenylsulfon (G. Machek u. H. Haas) **160**, 63.
3,4′-Diacetoxydiphenylsulfon (G. Machek u. H. Haas) **160**, 64.
Diacetylorcin (F. Mauthner) **160**, 39.
Diacylhexamethylendiamid (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 191.
Diäthyl-thiocarbaminoyl-thioglykolsäure (K. A. Jensen) **159**, 191.
4,4-Diäthylthiosemicarbazid (K. A. Jensen) **159**, 192.
Dialkyl-thiocarbaminoyl-thioglykolsäure (K. A. Jensen) **159**, 190.
4,4-Dialkylthiosemicarbazide (Darstellung von . . .) (K. A. Jensen) **159**, 189.
Diaminodiphenylsulfon (G. Machek u. H. Haas) **160**, 59.
1,3-Di-(p-anisyl)-2,5-diphenyl-1,5-dioxopentan (W. Dilthey u. W. Schneider-Windmüller) **159**, 285.
1,5-Di-(p-anisyl)-2,3-diphenyl-1,5-dioxopentan (W. Dilthey u. W. Schneider-Windmüller) **159**, 285.
Di-(ω-Bromundecansäure)-hexamethylendiamid (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 191.
Di-(ω-Bromundecyl)-hexamethylendiamid (Viscositätszahlen in m-Kresol) (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 182.
Di-(ω-Bromundecyl)-hexamethylendiamid (Viscositätszahlen in Chloroform) (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 182.
Di-n-butyl-thiocarbaminoyl-thioglykolsäure (K. A. Jensen) **159**, 191.
Dicetylmethylamin (Viscositätszahlen) (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 179.
2,6-Dichlormethyl-4-diisobutylphenol (K. Hultzsch) **159**, 187.
2,6-Dichlormethyl-4-tert.-butylphenol (K. Hultzsch) **159**, 186.
Di-erucyl-hexamethylendiamid (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 192.
Di-erucylhexamethylendiamid (Viscositätszahlen in Chloroform) (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 182.

Di-erucylhexamethylendiamid (Viscositätszahlen in m-Kresol) (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 182.
β-Difenchen (N. J. Toivonen u. Mitarb.) **159**, 71.
β-Difenchenhydrobromid (N. J. Toivonen u. Mitarb.) **159**, 92.
β-Difenchenhydrochlorid (N. J. Toivonen u. Mitarb.) **159**, 91.
Diheptylhexamethylendiamid (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 192.
Diheptylhexamethylendiamid (Viscositätszahlen in Chloroform) (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 182.
Diheptylhexamethylendiamid (Viscositätszahlen in m-Kresol) (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 182.
Diheptylhexamethylendiamin (Viscositätszahlen) (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 179.
Dihydro-β-difenchen (N. J. Toivonen u. Mitarb.) **159**, 95.
Diisobutylhexamethylendiamin (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 194.
p-Diisobutylphenol-dialkohol (K. Hultzsch) **159**, 186.
Diketodiacetylmethyltetrahydrobenzol (F. Mauthner) **160**, 39.
Dimethoxydiphenylsulfid (G. Machek u. H. Haas) **160**, 55.
2,3'-Dimethoxydiphenylsulfon (G. Machek u. H. Haas) **160**, 62.
2,4'-Dimethoxydiphenylsulfon (G. Machek u. H. Haas) **160**, 62.
4,4'-Dimethoxydiphenylsulfon (G. Machek u. H. Haas) **160**, 54.
Dimethylaminoanil (Autoxydationsprodukt des ...) (P. Pfeiffer u. H. H. Roos) **159**, 27.
p-Dimethylaminobenzal-1,3-dimethyl-5-tertiär-acetophenon (A. Müller) **159**, 143.
p-Dimethylaminobenzal-4,6-dinitro-1,3-dimethyl-5-tertiär-acetophenon (A. Müller) **159**, 142.
p-Dimethylaminobenzal-Moschus-Keton (A. Müller) **159**, 142.
4,6-Dimethyl-3-phenyl-indandion-(1) (P. Pfeiffer u. H. H. Roos) **159**, 29.
4,6-Dimethyl-3-phenyl-1,2-indandion-2-(4'-dimethylaminoanil) (P. Pfeiffer u. H. H. Roos) **159**, 30.
1,3-Dimethyl-5-tertiär-2-acetyl-benzol (Über die p-Dimethylaminobenzalverbindungen von ...) (A. Müller) **159**, 139.
Dimethyl-thiocarbaminoyl-thioglykolsäure (K. A. Jensen) **159**, 191.
4,4-Dimethyl-thiosemicarbazid (K. A. Jensen) **159**, 191.
Dimyristylmethylamin (Viscositätszahlen) (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 179.
4,6-Dinitro-1,3-dimethyl-5-tertiär-2-acetylbenzol (Moschus-Keton) (Über die p-Dimethylaminobenzalverbindungen von ...) (A. Müller) **159**, 139.
Dinitrodiphenylsulfon (G. Machek u. H. Haas) **160**, 59.
2,4-Dioxo-3,5,5-triphenyl-oxazolidin (P. Pfeiffer u. E. Jaensch) **159**, 262.
2,2'-Dioxydiphenylsulfon (G. Machek u. H. Haas) **160**, 56.
2,3'-Dioxydiphenylsulfon (G. Machek u. H. Haas) **160**, 62.
2,4'-Dioxydiphenylsulfon (G. Machek u. H. Haas) **160**, 54, 61.
3,3'-Dioxydiphenylsulfon (G. Machek u. H. Haas) **160**, 58.
3,4'-Dioxydiphenylsulfon (G. Machek u. H. Haas) **160**, 64.
4,4'-Dioxydiphenylsulfon (G. Machek u. H. Haas) **160**, 54.
Dioxydiphenylsulfone (Zur Kenntnis der ...) (G. Machek u. H. Haas) **160**, 41.
Di-(2-oxy-3-methyl-5-cyclohexylbenzyl)-äther (K. Hultzsch) **159**, 165.
Di-(2-oxy-5-methyl-3-cyclohexylbenzyl)-äther (K. Hultzsch) **159**, 172.
Di-(2-oxy-5-methyl-3-cyclohexylphenyl)-äthan (K. Hultzsch) **159**, 174.
Di-(2-oxy-3-methyl-5-cyclohexylphenyl)-methan (K. Hultzsch) **159**, 167.
Di-(2-oxy-5-methyl-3-cyclohexylphenyl)-methan (K. Hultzsch) **159**, 175.

Di-(2-oxy-3-methyl-5-tert.-butylbenzyl)-äther (K. Hultzsch) **159**, 169.
Di-(2-oxy-5-methyl-3-tert.-butylbenzyl)-äther (K. Hultzsch) **159**, 176.
Di-(2-oxy-3-methyl-5-tert.-butylphenyl)-äthan (K. Hultzsch) **159**, 170.
Di-(2-oxy-3-methyl-5-tert.-butylphenyl)-methan (K. Hultzsch) **159**, 171.
Di-(2-oxy-5-methyl-3-tert.-butylphenyl)-methan (K. Hultzsch) **159**, 177.
1,5-Di-(p-oxyphenyl)-2,4-diphenyl-1,5-dioxo-pentan (W. Dilthey u. W. Schneider-Windmüller) **159**, 283.
Dipalmityl-hexamethylendiamid (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 192.
Dipalmitylhexamethylendiamid (Viscositätszahlen in m-Kresol) (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 182.
N, N'-Dipropionylharnstoff (E. Ochiai u. S. Kuroyanagi) **159**, 5.
N,N'-Dipropionylharnstoff : Harnstoff = 1 : 1 (Molekülverbindung) (E. Ochiai u. S. Kuroyanagi) **159**, 11.
Diphenylamin : Dipropionylharnstoff = 1 : 2 (Molekülverbindung) (E. Ochiai u. S. Kuroyanagi) **159**, 7.
Diphenyl-phenylacetylenyl-carbinol (G. Wittig u. D. Waldi) **160**, 243.
Disalicylide (Zum Isomerieproblem der ...) (L. Anschütz u. R. Neher) **159**, 264; (L. Anschütz u. A. Mayer) **159**, 343.
α-Disalicylid (L. Anschütz u. R. Neher) **159**, 264.
β-Disalicylid (L. Anschütz u. R. Neher) **159**, 264.
β-Disalicylid (Nachprüfung der Angaben über Zusammensetzung und Molekulargewicht des ...) (L. Anschütz u. A. Mayer) **159**, 343.
Disalicylsäure-anhydrid. Über das ... und seine Umwandlung in α- und β-Disalicylid (L. Anschütz u. R. Neher) **159**, 264.
Disalicylsäure-anhydrid (L. Anschütz u. R. Neher) **159**, 269.
Distearyl-hexamethylendiamid (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 192.
Distearylhexamethylendiamid (Viscositätszahlen in m-Kresol) (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 182.
Distearylmethylamin (Viscositätszahlen) (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 179.
Diterpene (Zur Chemie der synthetischen ...) (N. J. Toivonen u. Mitarb.) **159**, 70.
2,3-Di-(p-tolyl)-5-phenyl-cyclopentadien (W. Dilthey u. W. Schneider-Windmüller) **159**, 291.
1,5-Di-(p-tolyl)-3-phenyl-1,5-dioxopentan (W. Dilthey u. W. Schneider-Windmüller) **159**, 290.

Edestin (Molekulargewichtsbestimmungen an Abbauprodukten des ... durch Fällungstitration) (Br. Jirgensons) **160**, 65.
Eiweißfasern (Einbau von Brücken in ...) (E. Franz u. Mitarb.) **160**, 133.
Elastizität, gewöhnliche (E. Wöhlisch) **160**, 218.
Elastizität, kautschukartige (Die ..., ihr Wesen und ihre biologische Bedeutung) (E. Wöhlisch) **160**, 217, 218.
Elastizität, potentiell-energetische) (E. Wöhlisch) **160**, 218.
Elastizität, thermokinetische (E. Wöhlisch) **160**, 218.
Eukolloide (H. Staudinger) **160**, 255.
Eukolloide (Über die ... Wo. Ostwalds) (H. Staudinger) **160**, 256.

Faser- und Holzcellulose (Der Carboxylgehalt von ...) E. Husemann u. O. H. Weber) **159**, 334.
Fasern (Zur Gewinnung synthetischer ... aus Proteinen und proteinähnlichen Körpern) (E. Franz u. Mitarb.) **160**, 133.

α-Fenchan (N. J. Toivonen u. Mitarb.) **159**, 109.
β-Fenchan (N. J. Toivonen u. Mitarb.) **159**, 107.
β-Fenchancarbonsäure (N. J. Toivonen u. Mitarb.) **150**, 97.
β-Fenchancarbonsäureamid (N. J. Toivonen u. Mitarb.) **159**, 104.
Fenchene (Dimerisation der ... mit Tonkatalysatoren) (N. J. Toivonen u. Mitarb.) **159**, 70.
β-Fenchenhydrat (N. J. Toivonen u. Mitarb.) **159**, 100.
α-Fenchocamphoron (N. J. Toivonen u. Mitarb.) **159**, 110.
β-Fenchocamphoron (N. J. Toivonen u. Mitarb.) **159**, 108.

Glycerinester (Viscositätsmessungen an ... in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff) (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 168.
Glycerintrilaurinat (Viscositätsmessungen) (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 168.
Glycerintrimyristinat (Viscositätsmessungen) (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 168.
Glycerintripalmitat (Viscositätsmessungen) (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 169.
Glycin-l-methylester-hydrochlorid (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **159**, 320.
Glykogen (H. Staudinger) **160**, 255.
Glykokollkupfer (Á. v. Kiss u. Mitarb.) **160**, 9.
Glykolsäure (W. Hückel u. K. Kümmerle) **160**, 79.
Glucopäonol (F. Mauthner) **160**, 37.
Glucoresacetophenon (F. Mauthner) **160**, 35.
Grenzwert $\lim_{c \to 0} (\eta_{sp}/c)$ (Über die Berechnung des ...) (H. L. Bredée) **159**, 146.
Gough-Joule-Effekt (E. Wöhlisch) **160**, 219.

Harnstoffderivate (Molekülverbindungen von ...) (E. Ochiai u. S. Kuroyanagi) **159**, 1.
Hexaacetylprimverin (F. Mauthner) **159**, 38.
Hexadecylamin (Viscositätszahlen) (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 179.
Hexandioldipalmitat (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 174.
Hexandioldipalmitat (Viscositätsmessungen) (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 169, 172.

Indandion-anile (Konstitution der Autoxydationsprodukte von ... (P. Pfeiffer u. E. Jaensch) **159**, 241.
Inversionspunkt (E. Wöhlisch) **160**, 218.

Kettenpolymerisation (W. Kern u. E. Brenneisen) **159**, 203.
Komplexverbindungen (Zur Lichtabsorption der polycyclischen ...) (Á. v. Kiss u. Mitarb.) **160**, 1.
Kondensation von Aminoaldehyden, von Diaminen mit Dialdehyden und von Aminen mit Formaldehyd (W. Kern u. E. Brenneisen) **159**, 196.
Kondensation von Dihalogeniden mit Diaminen (W. Kern u. E. Brenneisen) **159**, 198.
Kondensation von Halogenaminen und von Dihalogeniden mit Diaminen (W. Kern u. E. Brenneisen) **159**, 194.
$K_{äqu}$-Konstanten in Aceton und m-Kresol (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 169.
m-Kresol (Absolute Viscosität) (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 172.
p-Kresol-dialkohol (K. Hultzsch) **159**, 186.
Kupferaminion (Á. v. Kiss u. Mitarb.) **160**, 8.
Kupferion (Á. v. Kiss u. Mitarb.) **160**, 7.
Kuprikomplexe der Aldiminreihe (Á. v. Kiss u. Mitarb.) **160**, 1.

Lauryloleat (Viscositätsmessungen) H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 170, 172.
l-Leucinäthylester (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **159**, 327.

Lichtabsorption (Zur ...) der polycyclischen Komplexverbindungen (Á. v. Kiss u. Mitarb.) **160**, 1.
Lichtabsorption (Mechanismus der ...) (Á. v. Kiss u. Mitarb.) **160**, 14.
Linearkolloide (H. Staudinger) **160**, 255.
Linearmakromolekulare Stoffe (H. Staudinger) **160**, 255.
Lösungspolymerisation (W. Kern u. H. Fernow) **160**, 284, 297.

Makro-Brownsche Bewegung (E. Wöhlisch) **160**, 233.
Menthan-2,3-diol (Glykolspaltung des ... mittels Bleitetra-acetat) (W. Hückel u. K. Kümmerle) **160**, 80.
p-Menthandiol-2,3 (W. Hückel u. K. Kümmerle) **160**, 79.
p-Menthandiol-2,3 (Oxydation von ... mit Permanganat) (W. Hückel u. K. Kümmerle) **160**, 81.
p-Menthanol-1 (W. Hückel u. K. Kümmerle) **160**, 78.
trans-Δ_2-Menthen (Die Oxydation des ...) (W. Hückel u. K. Kümmerle) **160**, 74.
p-Menthenol-1 (W. Hückel u. K. Kümmerle) **160**, 78.
2-Mercapto-4-methylthiazol: Dipropionylharnstoff = 1 : 1 (Molekülverbindung) (E. Ochiai u. S. Kuroyanagi) **159**, 6.
o-Mesitylalkohol (K. Hultzch) **159**, 182.
Methacrylnitril (Darstellung von monomerem ...) (W. Kern u. H. Fernow) **160**, 296.
Methacrylnitril (Über die Polymerisation des ... und Polymethacrylnitril) (W. Kern u. H. Fernow) **160**, 296.
Methacrylnitril (Thermische und katalytische Polymerisation von ...) (W. Kern u. H. Fernow) **160**, 297.
7-Methoxy-3-acetylamino-3-benzylchromanol (P. Pfeiffer u. H. Simons) **160**, 91.
7-Methoxy-3-acetylamino-3-benzylchromanon (P. Pfeiffer u. H. Simons) **160**, 89.
2-Methoxy-μ-acetylamino-chromindan (P. Pfeiffer u. H. Simons) **160**, 93.
2-Methoxy-μ-aminochromindan (Synthese des ...) (P. Pfeiffer u. H. Simons) **160**, 83.
2-Methoxy-μ-amino-chromindanhydrochlorid (P. Pfeiffer u. H. Simons) **160**, 94.
m-Methoxy-phenoxy-acetamid (P. Pfeiffer u. H. Simons) **160**, 86.
m-Methoxy-phenoxy-acetonitril (P. Pfeiffer u. H. Simons) **160**, 87.
m-Methoxy-phenoxy-essigsäure (P. Pfeiffer u. H. Simons) **160**, 86.
2-(m-Methoxy-phenoxy-methyl)-2-acetylamino-indanon (P. Pfeiffer u. H. Simons) **160**, 89, 91.
5-(m-Methoxy-phenoxy)-methyl-5-benzyl-hydantoin (P. Pfeiffer u. H. Simons) **160**, 88.
m-Methoxy-phenoxy-phenylaceton (P. Pfeiffer u. H. Simons) **160**, 87.
β-(m-Methoxy-phenoxy)-β-phenyl-α-amino-iso-buttersäure (P. Pfeiffer u. H. Simons) **160**, 88.
6-Methoxy-3-phenyl-1,2-indandion-2-anil (P. Pfeiffer u. H. H. Roos) **159**, 33.
6-Methoxy-3-phenyl-1,2-indandion-2-(4'-dimethylaminoanil) P. Pfeiffer u. H. H. Roos) **159**, 34.
6-Methoxy-3-phenylindanon-(1) (P. Pfeiffer u. H. H. Roos) **159**, 31.
2-Methyl-4-tert.-butyl-phenol (K. Hultzch) **159**, 182.
5-Methyl-3-chlormethyl-2-chinonmethid (trimeres) (K. Hultzsch) **159**, 187.
2-Methyl-naphthohydrochinon (Kondensation des ... mit Formaldehyd) (H. v. Euler u. S. v. Kispéczy) **160**, 200.
6-Methyl-3-phenyl-1,2-indandion-2-anil (P. Pfeiffer u. H. H. Roos) **159**, 25.
6-Methyl-3-phenyl-1,2-indandion-2(4'-dimethylaminoanil) (P. Pfeiffer u. H. H. Roos) **159**, 26.
6-Methyl-3-phenyl-indanon-(1) (P. Pfeiffer u. H. H. Roos) **159**, 21.
Micellkolloide (Kolloidik von ...) (H. Staudinger) **160**, 246.
Mikro-Brownsche Bewegung (E. Wöhlisch) **160**, 233.

Molekulargewicht (Osmotische Bestimmung des mittleren . . .) (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 187.
Molekulargewichtsbestimmungen u. Viscositätsuntersuchungen an abgebauten Cellulosetriacetaten (H. Staudinger u. K. Eder) **159**, 39.
Molekülkolloide (H. Staudinger) **160**, 254.
Molekülkolloide (Über heteropolare . . .) (W. Kern u. E. Brenneisen) **159**, 193, 219.
Molekülkolloide (Die Chemie der . . .) (H. Staudinger) **160**, 249.
Molekülkolloide (Viscosität der . . .) (H. Staudinger) **160**, 265.
Monomethyläther - (4) - β - resorcylsäure-methylester (F. Mauthner) **159**, 37.
Monopropionylharnstoff (E. Ochiai u. S. Kuroyanagi) **159**, 5.
Myristinsäuredimethylamid (Viscositätszahlen) (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 180.

Nackenband des Rindes, elastisches (E. Wöhlisch) **160**, 221.
Naphthohydrochinon (Kondensation zwischen . . . und Xylenolalkohol) (H. v. Euler u. S. v. Kispéczy) **160**, 201.
Naphthohydrochinon (Über Kondensationen des . . . mit Formaldehyd und mit Xylenolalkohol) (H. v. Euler u. S. v. Kispéczy) **160**, 195.
Nitro-2-α-fenchan (N. J. Toivonen u. Mitarb.) **159**, 110.
Nitro-2-β-fenchan (N. J. Toivonen u. Mitarb.) **159**, 108.
p-Nitrophenol : Dipropionylharnstoff = 1 : 1 (Molekülverbindung) (E. Ochiai u. S. Kuroyanagi) **159**, 6.
p-Nitrophenol : 2 - Merkapto-4-methylthiazol = 1 : 1 (Molekülverbindung) (E. Ochiai u. S. Kuroyanagi) **159**, 11.
Normalelastizität (E. Wöhlisch) **160**, 218.

Octadecan-(1,12)-dioldibehenat (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 174.
Octadecan (1,12)-dioldibehenat (Viscositätsmessungen) (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 169, 172.
Octadecan (1,12)-diol-dilaurinat (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 174.
Octadecan (1,12)-dioldilaurinat (Viscositätsmessungen) (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 169, 171.
Octadecan (1,12)-dioldistearat (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 174.
Octadecan (1,12)-dioldistearat (Viscositätsmessungen) (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 169, 171, 172.
Octadecylamin (Viscositätszahlen) (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 179.
Ölsäureoctadecylamid (Viscositätszahlen) (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 180.
Oleyloleat (Viscositätsmessungen) (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 170, 172.
p-Orcacetophenon (F. Mauthner) **160**, 38.
Orthoaminokupfer (Á. v. Kiss u. Mitarb.) **160**, 9.
Orthoaminophenol (Á. v. Kiss u. Mitarb.) **160**, 4.
Osmotische Messungen an mesokolloiden und eukolloiden Polyisobutylenen (H. Staudinger u. Mitarb.) **160**, 113.
2-Oxybenzalanilin (Á. v. Kiss u. Mitarb. **160**, 5.
2-Oxybenzalanilinkupfer (Á. v. Kiss u. Mitarb.) **160**, 10.
2-Oxybenzal-2′-oxyanilin (Á. v. Kiss u. Mitarb.) **160**, 6.
2-Oxybenzal-3′-oxyanilin (Á. v. Kiss u. Mitarb.) **160**, 6.
2-Oxybenzal-4′-oxyanilin (Á. v. Kiss u. Mitarb.) **160**, 6.
2-Oxybenzal - 2′ - oxyanilin - aminokupfer (Á. v. Kiss u. Mitarb.) **160**, 11.
2-Oxybenzal-2′-oxyanilinkupfer (Á. v. Kiss u. Mitarb.) **160**, 11.

2-Oxybenzal-3′-oxyanilinkupfer (Á. v. Kiss u. Mitarb.) **160**, 11.
2-Oxybenzal-4′-oxyanilinkupfer (Á. v. Kiss u. Mitarb. **160**, 12.
8-Oxychinolin (Á. v. Kiss u. Mitarb.) **160**, 7.
8-Oxychinolinkupfer (Á. v. Kiss u. Mitarb.) **160**, 12.
p-Oxydesoxybenzoin (W. Dilthey u. W. Schneider - Windmüller) **159**, 282.
o-Oxyisodurylalkohol (K. Hultzsch) **159**, 183.
2-Oxy-3-methoxybenzal-3′-nitroanilin (Á. v. Kiss u. Mitarb.) **160**, 7.
2-Oxy-3-methoxybenzal-3′-nitroanilinkupfer (Á. v. Kiss u. Mitarb.) **160**, 12.
2-Oxy-5-methyl-3-cyclohexyl-benzaldehyd (K. Hultzsch) **159**, 174.
2-Oxy-5-methyl-3-cyclohexyl-benzylalkohol (K. Hultzsch) **159**, 164.
2,6-Oxymethyl-p-kresol + Carbamid (H. v. Euler u. H. Nyström) **159**, 128.
2-Oxy-5-methyl-3-tert.-butyl-benzylalkohol (K. Hultzsch) **159**, 164.
2-Oxy-1-naphthal-glycinäthylesterkupfer (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **159**, 328.
1-Oxy-2-oxymethyl-4,6-dimethylbenzol + Carbamid (Kondensationsprodukte aus...) (H. v. Euler u. H. Nyström) **159**, 127.
1-Oxy-4-oxymethyl-2,6-dimethylbenzol + Carbamid (H. v. Euler u. H. Nyström) **159**, 128.
1-(p-Oxyphenyl)-2,3,5-triphenyl-1,5-dioxopentan (W. Dilthey u. W. Schneider - Windmüller) **159**, 284.
2-Oxy-2,5,6-trimethylbenzylalkohol (K. Hultzsch) **159**, 183.

Palmitinsäuredimethylamid (Viscositätszahlen) (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 180.
Palmitylsarcosinäthylester (Viscositätszahlen) (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 180.
Phenolalkohole und ihre Reaktion mit Aminen (H. v. Euler u. H. Nyström) **159**, 121.
Phenolformaldehydharze (Studien auf dem Gebiete der ... (K. Hultzsch) **159**, 155, 180.
Phenoplaste (Zur Kenntnis der ... und Aminoplaste) (H. v. Euler u. H. Nyström) **159**, 121.
1-Phenylalaninäthylester (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **159**, 328.
3-Phenyl-2-(-p-dimethylamino-phenyl)-phthalimidin (P. Pfeiffer u. E. Jaensch) **159**, 262.
Phenylharnstoff : Dipropionylharnstoff = 1 : 1 (Molekülverbindung) (E. Ochiai u. S. Kuroyanagi) **159**, 6.
3-Phenyl-2-(p-methoxyphenyl)-phthalimidin (P. Pfeiffer u. E. Jaensch) **159**, 261.
3-Phenyl-phthalid-3-carbonsäure (P. Pfeiffer u. E. Jaensch) **159**, 254.
3-Phenyl-phthalid-3-carbonsäureanilid (P. Pfeiffer u. E. Jaensch) **159**, 260.
3-Phenyl-phthalid-3-carbonsäure-p-anisidid (P. Pfeiffer u. E. Jaensch) **159**, 261.
Phenylphthalid-carbonsäuremethylester (Einwirkungsprodukte von Methylamin auf ...) (P. Pfeiffer u. E. Jaensch) **159**, 259.
3-Phenylphthalid-3-carbonsäuremethylester (P. Pfeiffer u. E. Jaensch) **159**, 255.
3-Phenyl-phthalimidin (P. Pfeiffer u. E. Jaensch) **159**, 252.
3-Phenyl-phthalimidin-3-carbonsäure (P. Pfeiffer u. E. Jaensch) **159**, 253.
3-Phenyl-phthalimidin-3-carbonsäureamid (P. Pfeiffer u. E. Jaensch) **159**, 250.
3-Phenyl-phthalimidin-3-nitril (P. Pfeiffer u. E. Jaensch) **159**, 250.
S-Phenyl-thio-glykolsäure-anilid (E. Vinkler) **159**, 119.
Phenylthioharnstoff : Dipropionylharnstoff 1:1 (Molekülverbindung) (E. Ochiai u. S. Kuroyanagi) **159**, 6.

(Phenyl-thio-methyl)-phenyl-keton (E. Vinkler) **159**, 118.

Piperidino-benzal-p-oxydesoxybenzoin (W. Dilthey u. W. Schneider-Windmüller) **159**, 287.

Polyacetyläthylenimid (W. Kern u. E. Brenneisen) **159**, 215.

Polyacrylnitril (Der thermische Abbau von . . .) (W. Kern u. H. Fernow) **160**, 294.

Polyacrylnitril (Die Vernetzungsmöglichkeit durch Einbau von Cyangruppen in die Molekülketten des . . .) (W. Kern u. H. Fernow) **160**, 291.

Polyacrylnitril (Die Verseifung von . . .) (W. Kern u. H. Fernow) **160**, 293.

Polyacrylnitrile (Eigenschaften von . . .) (W. Kern u. H. Fernow) **160**, 286.

Polyacrylsäuren (W. Kern u. E. Brenneisen) **159**, 220.

Polyäthylenimin (Die OH-Aktivität wäßriger Lösungen von . . .) (W. Kern u. E. Brenneisen) **159**, 229.

Polyäthylenimin (Die Leitfähigkeit wäßriger Lösungen von . . .) (W. Kern u. E. Brenneisen **159**, 232.

Polyäthylenimine (Darstellung und Charakterisierung der . . .) (W. Kern u. E. Brenneisen) **159**, 211.

Polyäthylenimine (Der osmotische Druck wäßriger Lösungen von . . .) (W. Kern u. E. Brenneisen) **159**, 233.

Polyäthylenimine (Die Viscosität wäßriger Lösungen von . . .) (W. Kern u. E. Brenneisen) **159**, 237.

Polyäthylenimine (Untersuchungen an . . .) (W. Kern u. E. Brenneisen) **159**, 219.

Polyamide (Bestimmung der Kettenlänge von) (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 185.

Polyamide (Über die Bestimmung der Kettenlänge von . . .) (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 176.

Polybenzoyläthylenimin (W. Kern u. E. Brenneisen) **159**, 215.

Poly-p-brombenzoyläthylenimid (W. Kern u. E. Brenneisen) **159**, 215.

Poly-decamethylen-tetramethyl-äthylen-diammoniumbromid (Konduktometrische Messungen an wäßrigen Lösungen von . . .) (W. Kern u. E. Brenneisen) **159**, 228.

Poly-decamethylen-tetramethyl-äthylen-diammonium-dibromid (Osmotische Messungen an . . .) (W. Kern u. E. Brenneisen) **159**, 224.

Polyisobutylene (H. Staudinger u. Mitarb.) **160**, 95.

Polyisobutylene (Bestimmung der $K_{äqu}$-Konstanten von mesokolloiden und eukolloiden . . . in Toluol) (H. Staudinger u. Mitarb.) **160**, 116.

Polyisobutylene (Darstellung der . . .) (H. Staudinger u. Mitarb.) **160**, 97.

Polyisobutylene (Prüfung des Viscositätsgesetzes an hemikolloiden . . .) (H. Staudinger u. Mitarb.) **160**, 106.

Polyisobutylene (Viscositätsmessungen an mesokolloiden und eukolloiden . . .) (H. Staudinger u. Mitarb.) **160**, 118.

Polyisobutylene (Zusammenhang zwischen physikalischen Eigenschaften und Kettenlänge der . . .) (H. Staudinger u. Mitarb.) **160**, 100.

Polykondensation (W. Kern u. E. Brenneisen) **159**, 202.

Polymere (Beziehungen zwischen Viscositätszahlen und Durchschnittspolymerisationsgraden bei mesokolloiden und eukolloiden . . .) (H. Staudinger u. Mitarb.) **160**, 110.

Polymere (Das Viscositätsgesetz bei mesokolloiden und eukolloiden . . .) (H. Staudinger u. Mitarb.) **160**, 110.

Polymerisation, kondensierende (W. Kern u. E. Brenneisen) **159**, 203.

Polymerisation von Acrylnitril (katalytische ...) (W. Kern u. u. H. Fernow) **160**, 284.

Polymerisation von Acrylnitril (Thermische . . .) (W. Kern u. H. Fernow) **160**, 284.

Polymerisation des Äthylenimins zu Polyäthyleniminen (W. Kern u. E. Brenneisen) **159**, 201.

Polymerisation des Äthylenimins (Theoretisches über den Mechanismus der . . .) (W. Kern u. E. Brenneisen) **159**, 202.

Polymethacrylnitril (Der thermische Abbau von . . .) (W. Kern u. H. Fernow) **160**, 313.

Polymethacrylnitril (Fraktionierung des . . .) (W. Kern u. H. Fernow) **160**, 302.

Polymethacrylnitril (Über die Polymerisation des Methacrylnitrils und . . .) (W. Kern u. H. Fernow) **160**, 296.

Polymethacrylnitrile (Die Verseifung von . . .) W. Kern u. H. Fernow) **160**, 311.

Polymethacrylnitrile (Eigenschaften von ...) (W. Kern u. H. Fernow) **160**, 300.

Polymethacrylnitrile (Osmotische Messungen an . . .) (W. Kern u. Fernow) **160**, 303.

Polymethacrylnitrile (Viscosimetrische Untersuchungen an . . .) (W. Kern u. H. Fernow) **160**, 306.

Poly - n - methylen - dimethylammoniumbromid (Untersuchungen an wäßrigen Lösungen von . . .) (W. Kern u. E. Brenneisen) **159**, 222.

Poly-nitrosoäthylenimin (W. Kern u. E. Brenneisen) **159**, 218.

Poly-p-toluolsulfonyl-äthylenimid (W. Kern u. E. Brenneisen) **159**, 218.

Poly - trimethylendimethyl - ammoniumbromid (Konduktometrische Messungen an wäßrigen Lösungen von . . .) (W. Kern u. E. Brenneisen) **159**, 227.

Poly - trimethylen - dimethylammoniumbromid (Osmotische Messungen an . . .) (W. Kern u. E. Brenneisen) **159**, 222.

Primverin (F. Mauthner) **159**, 38.

Primverin (Die Synthese des ..., des Hauptglucosids des gebräuchlichen Himmelschlüssels (Primula officinalis) (F. Mauthner) **159**, 36.

Proteine (Molekulargewichtsbestimmungen an Abbauprodukten der Proteine durch Fällungstitration) (Br. Jirgensons) **159**, 303.

Proteine (Zur Viscosität und Molekülabbau der . . .) **160**, 120.

Reduktionsprodukte des Tetramethylhämatoxylons (P. Pfeiffer u. W. Christeleit) **160**, 516.

Resacetophenon (Die Synthese der Glucoside des . . .) (F. Mauthner) **160**, 33.

Resorcin - Dipropionylharnstoff = 1 : 2 (Molekülverbindung (E. Ochiai u. S. Kuroyanagi) **159**, 5.

Resorcin: 2 - Mercapto - 4 - methylthiazol = 1 : 3 (Molekülverbindung) (E. Ochiai u. S. Kuroyanagi) **159**, 11.

Salicylal - alaninäthylester - kupfer (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **159**, 323.

Salicylaldehyd (Á. v. Kiss u. Mitarb.) **160**, 4.

Salicylaldehydäthylendiimin (Á. v. Kiss u. Mitarb.) **160**, 4.

Salicylaldehydäthylendiiminkupfer (Á. v. Kiss u. Mitarb.) **160**, 10.

Salicylaldehydkupfer (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **159**, 327.

Salicylaldehydkupfer (Á. v. Kiss u. Mitarb.) **160**, 9.

Salicylaldehydnickel (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **159**, 327.

Salicylaldehydorthophenylendiimin (Á. v. Kiss u. Mitarb.) **160**, 5.

Salicylaldehydorthophenylendiiminkupfer (Á. v. Kiss u. Mitarb.) **160**, 10.

Salicylaldehydpropionimid (Á. v. Kiss u. Mitarb.) **160**, 5.

Salicylaldehydpropionimidkupfer (Á. v. Kiss u. Mitarb.) **160**, 10.

Salicylaldiminkupfer (Á. v. Kiss u. Mitarb.) **160**, 9.
Salicylal-glycinäthylester-kupfer (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **159**, 319.
Salicylal-glycinäthylester-nickel (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **159**, 322.
Salicylal - glycin - 1 - menthylesterkupfer (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **159**, 320.
Salicylal - glycin - 1 - menthylesternickel (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **159**, 322.
Salicylal-lysinäthylester-kupfer (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **159**, 326.
Salicylal-lysin-kupfer (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **159**, 325.
Salicylal-ornithin-kupfer (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **159**, 324.
Salicylal - phenylalaninäthylesterkupfer (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **159**, 323.
Sebazinsäuredicetylester (Viscositätsmessungen) (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 169, 172.
Sphärokolloide (H. Staudinger) **160**, 254.
Stearinsäuredimethylamid (Viscositätszahlen) (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 180.
Stearyldimethylamin (Viscositätszahlen) (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 179.
Stearylsarcosinäthylester (Viscositätszahlen) (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 180.

Teilchengestalt (Bedeutung der ... in der Kolloidik und der makromolekularen Chemie) (H. Staudinger) **160**, 272.
Tetraacetylglucopäonol (F. Mauthner) **160**, 36.
Tetraacetylglucoresacetophenon (F. Mauthner) **160**, 34.
Tetrachlorkohlenstoff (Absolute Viscosität) (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 172.
Tetramethyl - allo - hämatoxylin (P. Pfeiffer u. W. Christeleit) **160**, 318.
Tetramethyl-hämatoxylin (Charakterisierung des ...) (P. Pfeiffer u. W. Christeleit) **160**, 322.
Tetramethylhämatoxylon (Reduktionsprodukte des ...) (P. Pfeiffer u. W. Christeleit) **160**, 315, 316.
Tetramethyl - hämatoxylonol (P. Pfeiffer u. W. Christeleit) **160**, 317.
Tetramethyl - iso - hämatoxylin (P. Pfeiffer u. W. Christeleit) **160**, 317.
1 - (p-Tolyl) - 5 - (p-anisyl) - 2,3 - diphenyl - 1,5 - dioxo - pentan (W. Dilthey u. W. Schneider-Windmüller) **159**, 287.
1 - (p-Tolyl) - 2,3,5 - triphenyl - 1,5 - dioxo-pentan (W. Dilthey u. W. Schneider-Windmüller) **159**, 286.
Triaceto-triketo - hexamethylen (F. Mauthner) **160**, 39.
1,2,3-Triphenyl-5-(benzal- p-aminophenyl)-1,5-dioxopentan (W. Dilthey u. W. Schneider-Windmüller) **159**, 281.
1,2,3-Triphenyl-5 - (p-bromphenyl)-1,5-dioxopentan (W. Dilthey u. W. Schneider - Windmüller) **159**, 280.
2,3,4 - Triphenyl - 6 - (p-bromphenyl)-pyreniumchlorid - eisensalz (W. Dilthey u. W. Schneider-Windmüller) **159**, 281.

Undecylensäureoctadecylamid (Viscositätszahlen) (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 180.

Vinylamine (Polymerisation von ...) (W. Kern u. E. Brenneisen) **159**, 197.
Viscositätsgesetz (Untersuchungen über die Gültigkeit des ...) (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 166.
Viscositätsmessungen an Estern mit unverzweigten und verzweigten Ketten (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 166.
Viscositätsmessungen an Estern in m-Kresol (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 172.

Viscositätsmessungen an unverzweigten Diestern in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 169.

Viscositätsmessungen an unverzweigten Estern in Aceton (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 170.

Viscositätsmessungen an verzweigten Estern in Aceton (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 171.

Viscositätszahlen an Tetraamiden in m-Kresol (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 184.

Viscositätszahlen bei Tetraamiden in Benzol und Chloroform (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 183.

Viscositätszahlen von Aminen in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Eisessig (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 179.

Viscositätszahlen von Diamiden in Chloroform (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 182.

Viscositätszahlen von Diamiden in m-Kresol (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 182.

Viscositätszahlen von Säureamiden in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform u. Eisessig (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 180.

asym. **X**ylenolalkohol + Äthylendiaminhydrobromid (H. v. Euler u. H. Nyström) **159**, 128.

asym. m-Xylenolalkohol + Hydrazin (H. v. Euler u. H. Nyström) **159**, 129.

asym. m-Xylenolalkohol + Methylcarbamid (H. v. Euler u. H. Nyström) **159**, 128.

asym. m-Xylenolalkohol + Phenylhydrazin (H. v. Euler u. H. Nyström) **159**, 129.

Formelregister

C_3-Gruppe

$C_3H_9N_3S$ 4,4-Dimethyl-thiosemicarbazid (K. A. Jensen) **159**, 191.

C_4-Gruppe

C_4H_5N Methacrylnitril (W. Kern u. H. Fernow) **160**, 297.

— 4 III —

$C_4H_8O_2N_2$ Monopropionylharnstoff (E. Ochiai u. S. Kuroyanagi) **159**, 5.

C_5-Gruppe

$C_5H_{13}N_3S$ 4,4-Diäthylthiosemicarbazid (K. A. Jensen) **159**, 192.

— 5 IV —

$C_5H_9O_2S_2N$ Dimethyl-thiocarbaminoyl-thioglykolsäure (K. A. Jensen) **159**, 191.

C_7-Gruppe

$C_7H_{13}O_2S_2N$ Diäthyl-thiocarbaminoyl-thioglykolsäure (K. A. Jensen) **159**, 191.

C_{10}-Gruppe

$C_{10}H_{18}O$ β-Fenchenhydrat (N. J. Toivonen u. Mitarb.) **159**, 100.
p-Menthenol-1 (W. Hückel u. K. Kümmerle) **160**, 78.

— 10 III —

$C_{10}H_{14}O_2N_2$ Kondensationsprodukt aus 1-Oxy-2-oxymethyl-4,6-dimethyl-benzol + Carbamid (H. v. Euler u. H. Nyström) **159**, 127.
$C_{10}H_{16}O_3N_4$ Kondensationsprodukt aus 2,6-Oxymethyl-p-kresol + Carbamid (H. v. Euler u. H. Nyström) **159**, 128.
$C_{10}H_{17}O_2N$ Nitro-2-β-fenchan (N. J. Toivonen u. Mitarb.) **159**, 108.
Nitro 2-α-fenchan (N. J. Toivonen u. Mitarb.) **159**, 110.
$C_{10}H_{17}ON_3$ α-Fenchocamphoron (N. J. Toivonen u. Mitarb.) **159**, 110.

C_{11}-Gruppe

$C_{11}H_{16}O_2N_2$ Kondensationsprodukt aus asym. m-Xylonolalkohol + Methylcarbamid (H. v. Euler u. H. Nyström) **159**, 128.

— 11 IV —

$C_{11}H_{21}O_2S_2N$ Di-n-butyl-thiocarbaminoyl-thioglykolsäure (K. A. Jensen) **159**, 191.

C_{12}-Gruppe

$C_{12}H_{18}O_2$ 2-Oxy-5-methyl-3-tert.-butyl-benzylalkohol (K. Hultzsch) **159**, 164.

— 12 III —

$C_{12}H_{10}O_4S$ 2,4′-Dioxydiphenylsulfon (G. Machek u. H. Haas) **160**, 54.
3,4′-Dioxydiphenylsulfon (G. Machek u. H. Haas) **160**, 64.

$C_{12}H_{16}OCl_2$ 2,6-Dichlormethyl-4-tert.-butylphenol (K. Hultzsch) **159**, 186.

$C_{12}H_{21}O_2Cl$ Glycin-1-menthylester-hydrochlorid (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **159**, 320.

— 12 IV —

$C_{12}H_8O_6N_2S$ Dinitrodiphenylsulfon (G. Machek u. H. Haas) **160**, 59.

$C_{12}H_{12}O_2N_2S$ Diaminodiphenylsulfon (G. Machek u. H. Haas) **160**, 59.

C_{13}-Gruppe

$C_{13}H_{18}O_3N_2$ Kondensationsprodukt aus asym. m-Xylenolalkohol + Hydrazin (H. v. Euler u. H. Nyström) **159**, 129.

C_{14}-Gruppe

$C_{14}H_{12}O_2$ p-Oxydesoxybenzoin (W. Dilthey u. W. Schneider-Windmüller) **159**, 282.

$C_{14}H_{18}O_2$ 2-Oxy-5-methyl-3-cyclohexyl-benzaldehyd (K. Hultzsch) **159**, 174.

$C_{14}H_{20}O_2$ 2-Oxy-5-methyl-3-cyclohexyl-benzylalkohol (K. Hultzsch) **159**, 155.

— 14 III —

$C_{14}H_{11}ON$ 3-Phenyl-phthalimidin (P. Pfeiffer u. E. Jaensch) **159**, 252.

$C_{14}H_{14}O_4S$ 4,4′-Dimethoxydiphenylsulfon (G. Machek u. H. Haas) **160**, 54.

— 14 IV —

$C_{14}H_{13}ONS$ (Anti-phenyl)-phenyl-thio-methyl-ketoxim (E. Vinkler) **159**, 118.

C_{15}-Gruppe

$C_{15}H_{10}O_4$ 3-Phenyl-phthalid-3-carbonsäure (P. Pfeiffer u. E. Jaensch) **159**, 254.

— 15 III —

$C_{15}H_{10}ON_2$ 3-Phenyl-phthalimidin-3-nitril (P. Pfeiffer u. E. Jaensch) **159**, 251.

$C_{15}H_{11}O_3N$ 3-Phenyl-phthalimidin-3-carbonsäure (P. Pfeifer u. E. Jaensch) **159**, 253.

$C_{15}H_{12}O_2N_2$ 3-Phenyl-phthalimidin-3-carbonsäureamid (P. Pfeiffer u. E. Jaensch) **159**, 252.

$C_{15}H_{15}ON_2$ Kondensationsprodukt aus asym. m.-Xylenolalkohol + Phenylhydrazin (H. v. Euler u. H. Nyström) **159**, 129.

— 15 IV —

$C_{15}H_{30}NOBr$ ω-Bromundecylbutylamid (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 193.

C_{16}-Gruppe

$C_{16}H_{12}O_4$ Diketodiacetylmethyltetrahydrobenzol (F. Mauthner) **160**, 39.

$C_{16}H_{16}O_3$ m-Methoxy-phenoxy-phenylaceton (P. Pfeiffer u. H. Simons) **160**, 87.

— 16 III —

$C_{16}H_{14}O_6S$ 2,2'-Diacetoxydiphenylsulfon (G. Machek u. H. Haas) **160**, 57.

3,4'-Diacetoxydiphenylsulfon (G. Machek u. H. Haas) **160**, 64.

2,3'-Diacetoxydiphenylsulfon (G. Machek u. H. Haas) **160**, 63.

$C_{16}H_{24}OCl_2$ 2,6-Dichlormethyl-4-diisobutylphenol (K. Hultzsch) **159**, 187.

C_{17}-Gruppe

$C_{17}H_{16}O_5$ 3-Phenylphthalid-3-carbonsäuremethylester (P. Pfeiffer u. E. Jaensch) **159**, 255.

— 17 III —

$C_{17}H_{19}O_4N$ β-(m-Methoxy-phenoxy)-β-phenyl-α-amino-iso-buttersäure (P. Pfeiffer u. H. Simons) **160**, 88.

— 17 IV —

$C_{17}H_{18}O_2NCl$ 2-Methoxy-μ-amino-chromindan-hydrochlorid (P. Pfeiffer u. H. Simons) **160**, 94.

C_{18}-Gruppe

$C_{18}H_{18}O_4N_2$ 5-(m-Methoxy-phenoxy)-methyl-5-benzyl-hydantoin (P. Pfeiffer u. H. Simons) **160**, 88.

C_{19}-Gruppe

$C_{19}H_{24}O_3N_2$ Kondensationsprodukt aus 1-Oxy-4-oxymethyl-2,6-dimethylbenzol + Carbamid (E. v. Euler u. H. Nyström) **159**, 128.

$C_{19}H_{40}N_2O$ ω-Butylaminoundecylbutylamid (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 193.

C_{20}-Gruppe

$C_{20}H_{34}$ Dihydro-β-difenchen (N. J. Toivonen u. Mitarb.) **159**, 95.

— 20 II —

$C_{20}H_{22}O_6$ Tetramethyl-iso-hämatoxylin (P. Pfeiffer u. W. Christeleit) **160**, 317.

Tetramethyl-allo-hämatoxylin (P. Pfeiffer u. W. Christeleit) **160**, 318.

$C_{20}H_{22}O_7$ Tetramethyl-hämatoxylonol (P. Pfeiffer u. W. Christeleit) **160**, 317.

$C_{20}H_{28}O_{13}$ Primverin (F. Mauthner) **159**, 38.

$C_{20}H_{33}Br$ β-Difenchenhydrobromid (N. J. Toivonen u. Mitarb.) **159**, 93.

$C_{20}H_{33}Cl$ β-Difenchenhydrochlorid (N. J. Toivonen u. Mitarb.) **159**, 92.

— 20 III —

$C_{20}H_{17}O_2N$ Benzilsäureanilid (P. Pfeiffer u. E. Jaensch) **159**, 263.

$C_{20}H_{28}O_2N_2$ Kondensationsprodukt aus asym. Xylenolalkohol + Äthylendiaminhydrobromid (H. v. Euler u. H. Nyström) **159**, 129.

$C_{20}H_{40}N_2O_2$ Diheptyl-hexamethylendiamid (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 192.

C_{21}-Gruppe

$C_{21}H_{16}O_2$ Benzal-p-oxydesoxybenzoin (W. Dilthey u. W. Schneider-Windmüller) **159**, 287.

$C_{21}H_{18}O_2$ Benzyl-p-oxydesoxybenzoin (W. Dilthey u. W. Schneider-Windmüller) **159**, 288.

— 21 III —

$C_{21}H_{15}O_3N$ 3-Phenyl-phthalid-3-carbonsäureanilid (P. Pfeiffer u. E. Jaensch) **159**, 261.

2,4-Dioxo-3,5,5-triphenyl-oxazolidin (P. Pfeiffer u. E. Jaensch) **159**, 263.

$C_{21}H_{17}O_2N$ 3-Phenyl-2-(p-methoxyphenyl)-phthalimidin (P. Pfeiffer u. E. Jaensch) **159**, 262.

C_{22}-Gruppe

$C_{22}H_{18}O_2$ Benzal-p-methoxydesoxybenzoin (W. Dilthey u. W. Schneider-Windmüller) **159**, 289.

$C_{22}H_{18}O_3$ Anisal-p-oxydesoxybenzoin (W. Dilthey u. W. Schneider-Windmüller) **159**, 290.

— 22 III —

$C_{22}H_{17}ON$ 6-Methyl-3-phenyl-1,2-indandion-2-anil (P. Pfeiffer u. H. H. Roos) **159**, 25.

$C_{22}H_{17}O_4N$ 3-Phenyl-phthalid-3-carbonsäure-p-anisidid (P. Pfeiffer u. E. Jaensch) **159**, 261.

$C_{22}H_{20}ON_2$ 3-Phenyl-2-(p-dimethylamino-phenyl-phthalimidin (P. Pfeiffer u. E. Jaensch) **159**, 262.

— 22 IV —

$C_{22}H_{24}O_4N_4Cu$ Salicylal-lysinäthylester-kupfer (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **159**, 326.

$C_{22}H_{24}O_6N_2Cu$ Salicylal-glycinäthylester-kupfer (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **159**, 320.

$C_{22}H_{34}O_6N_2Ni$ Salicylal-glycinäthylester-nickel (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **159**, 322.

C_{23}-Gruppe

$C_{23}H_{32}O_2$ Di-(2-oxy-3-methyl-5-tert.-butyl-phenyl)-methan (K. Hultzsch) **159**, 171.

Di-(2-oxy-5-methyl-3-tert.-butyl-phenyl)-methan (K. Hultzsch) **159**, 177.

— 23 III —

$C_{23}H_{29}NO$ p-Dimethylaminobenzal-1,3-dimethyl-5-tertiär-acetophenon (A. Müller) **159**, 144.

$C_{23}H_{27}N_3O_5$ p-Dimethylaminobenzal-4,6-dinitro-1,3-dimethyl-5-tertiär-acetophenon (A. Müller) **159**, 142.

C_{24}-Gruppe

$C_{24}H_{34}O_2$ Di-(2-oxy-3-methyl-5-tert.-butyl-phenyl)-äthan (K. Hultzsch) **159**, 171.

$C_{24}H_{34}O_3$ Di-(2-oxy-3-methyl-5-tert.-butyl-benzyl)-äther (K. Hultzsch) **159**, 169.

Di-(2-oxy-5-methyl-3-tert.-butyl-benzyl)-äther (K. Hultzsch) **159**, 177.

— 24 III —

$C_{24}H_{22}ON_2$ 6-Methyl-3-phenyl-1,2-indandion-2 (4′-dimethyl-aminoanil) (P. Pfeiffer u. H. H. Roos) **159**, 26.

$C_{24}H_{22}O_3N_2$ Autoxydationsprodukt des Dimethylamino-anils (P. Pfeiffer u. H. H. Roos) **159**, 27.

— 24 IV —

$C_{24}H_{28}O_6N_2Cu$ Salicylal-alaninäthylester-kupfer (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **159**, 323.

C_{25}-Gruppe

$C_{25}H_{22}$ 2,3-Di-(p-tolyl)-5-phenyl-cyclopentadien (W. Dilthey u. W. Schneider-Windmüller) **159**, 291.

— 25 IV —

$C_{25}H_{50}NOBr$ ω-Bromundecylmyristylamid (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 193.

C_{27}-Gruppe

$C_{27}H_{36}O_2$ Di-(2-oxy-3-methyl-5-cyclohexyl-phenyl)-methan (K. Hultzsch) **159**, 168.

Di-(2-oxy-5-methyl-3-cyclohexyl-phenyl)-methan (K. Hultzsch) **159**, 175.

— 27 III —

$C_{27}H_{27}O_3Cl_3 = (C_9H_9OCl)_3$ 5-Methyl-3-chlormethyl-2-chinonmethid (trimeres) (H. Hultzsch) **159**, 187.

$C_{27}H_{27}O_7N$ Tetramethyl-hämatoxylin (P. Pfeiffer u. W. Christeleit) **160**, 322.

C_{28}-Gruppe

$C_{28}H_{38}O_2$ Di-(2-oxy-5-methyl-3-cyclohexyl-phenyl)-äthan (K. Hultzsch) **159**, 174.

$C_{28}H_{38}O_3$ Di-(2-oxy-5-methyl-3-cyclohexyl-benzyl)-äther (K. Hultzsch) **159**, 173.

Di-(2-oxy-3-methyl-5-cyclohexyl-benzyl)-äther (K. Hultzsch) **159**, 165.

— 28 IV —

$C_{28}H_{54}O_2N_2Br_2$ Di-(ω-Bromundecansäure)-hexamethylen-diamid (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 191.

C_{29}-Gruppe

$C_{29}H_{24}O_3$ 1-(p-Oxyphenyl)-2,3,5-triphenyl-1,5-dioxo-pentan (W. Dilthey u. W. Schneider-Windmüller) **159**, 284.

— 29 III —

$C_{29}H_{23}O_2Br$ 1,2,3-Triphenyl-5-(p-Bromphenyl)-1,5-dioxopentan (W. Dilthey u. W. Schneider-Windmüller) **159**, 281.

$C_{29}H_{60}N_2O$ ω-Butylaminoundecylmyristylamid (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 193.

— 29 IV —

$C_{29}H_{24}O_2NBr$ 2,3,4-Triphenyl-6-(p-Bromphenyl)-pyrenium-chlorideisensalz (W. Dilthey u. W. Schneider-Windmüller) **159**, 281.

C_{30}-Gruppe

$C_{30}H_{26}O_2$ 1-(p-Tolyl)-2,3,5-triphenyl-1,5-dioxo-pentan (W. Dilthey u. W. Schneider-Windmüller) **159**, 286.

— 30 IV —

$C_{30}H_{28}O_6N_2Cu$ 2-Oxy-1-naphthal-glycinäthylester-kupfer (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **159**, 328.

C_{31}-Gruppe

$C_{31}H_{28}O_3$ 1-(p-Tolyl)-5-p-anisyl-2,3-diphenyl-1,5-dioxo-pentan (W. Dilthey u. W. Schneider-Windmüller) **159**, 287.

$C_{31}H_{28}O_4$ 1,3-Di-(p-anisyl)-2,5-diphenyl-1,5-dioxo-pentan (W. Dilthey u. W. Schneider-Windmüller) **159**, 286.

1,5-Di(-p-anisyl)-2,3-diphenyl-1,5-dioxo-pentan (W. Dilthey u. W. Schneider-Windmüller) **159**, 285.

C_{32}-Gruppe

$C_{32}H_{40}O_{19}$ Hexaacetylprimverin (F. Mauthner) **159**, 38.

C_{33}-Gruppe

$C_{33}H_{26}O_3$ 1-(p-Anisyl)-2,3,5-triphenyl-1,5-dioxo-pentan (W. Dilthey u. W. Schneider-Windmüller) **159**, 285.

$C_{33}H_{28}O_6$ 1,5-Di-(p-oxyphenyl)-2,4-diphenyl-1,5-dioxo-pentan (W. Dilthey u. W. Schneider-Windmüller) **159**, 283.

C_{36}-Gruppe

$C_{36}H_{29}O_2N$ 1,2,3-Triphenyl-5-(benzal-p-aminophenyl)-1,5-dioxo-pentan (W. Dilthey u. W. Schneider-Windmüller) **159**, 282.

$C_{36}H_{45}O_2Cl_3 = (C_{12}H_{15}OCl)_3$ 3-Chlormethyl-5-tert.-butyl-2-chinonmethid (trimeres) (K. Hultzsch) **159**, 187.

— 36 IV —

$C_{36}H_{36}O_6N_2Cu$ Salicylal-phenylalaninäthylester-kupfer (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **159**, 323.

C_{38}-Gruppe

$C_{38}H_{76}N_2O_2$ Dipalmityl-hexamethylendiamid (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 192.

— 38 IV —

$C_{38}H_{52}O_6N_2Ni$ Salicylal-glycin-1-menthylester-nickel (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **159**, 323.

C_{42}-Gruppe

$C_{42}H_{84}N_2O_2$ Distearyl-hexamethylendiamid (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 192.

C_{50}-Gruppe

$C_{50}H_{96}N_2O_2$ Di-erucyl-hexamethylendiamid (H. Staudinger u. H. Jörder) **160**, 192.

Verantwortlich: f. d. Redaktion: Prof. Dr. H. Staudinger, Freiburg/Br.; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B Tel. 70861. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig. — Zur Zeit gilt Preisliste 5. Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. — Printed in Germany

Theoretische Chemie

Eine **Einführung vom Standpunkt einer gestalthaften Atomlehre.** Von Dr. phil. K. LOTHAR WOLF, ordentl. Prof. der physikalischen Chemie an der Universität Halle-Wittenberg.

Teil 1: **Das Atom.** VIII, 213 Seiten mit 98 Abbildungen i. T. 1941. gr. 8°. Kart. RM. 10.80

Teil 2: **Das Molekül.** VIII, 270 Seiten mit 92 Abbildungen i. T. 1942. gr. 8°. Kart. RM. 13.50

Zeitschrift für physikalische Chemie: Das Buch von Wolf ist geeignet, Wandel zu schaffen. Hier wird theoretische Chemie um der Lehre vom Stoff selbst willen eindringlich und überzeugend vorgetragen.

Teil 3: **Das gebundene Molekül,** folgt Ende 1942.

Joh. Ambr. Barth / Verlag / Leipzig

Chemiker oder Chemikerin mit oder ohne Hochschulausbildung wird für interessante Forschungsarbeiten auf dem Gebiete der Holzimprägnierung von Wiener Firma gesucht. — Zuschriften erbeten unter **„Wien"** an **Annoncen-Expedition Weiler & Co. Wien I., Singerstraße 2.**

Chemiker mit abgeschlossener Hochschulausbildung wird für selbständige Entwicklungsarbeiten auf dem Gebiete der Holzimprägnierung gesucht. Zuschriften erbeten unter **„Wien"** an **Annoncen-Expedition Weiler & Co. Wien I., Singerstraße 2.**